

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Christiane BOIRIE

PREMIÈRE THÈSE :

Extraction des sulfates par les amines à longues chaînes

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 20 Mai 1959 devant la Commission d'examen

MM. CHAMPETIER

Président

SOUCHAY

WILLEMART

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Christiane BOIRIE

PREMIÈRE THÈSE :

Extraction des sulfates par les amines à longues chaînes

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 20 Mai 1959 devant la Commission d'examen

MM. CHAMPETIER

Président

SOUCHAY

WILLEMART

}
Examineurs



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

DOYEN J. PERES

G. JULIA	T Analyse sup. & Algèbre sup.	NORMANT	T Chimie organique
FOCH	T Mécan. physique et expérimentale	BENARD	T Chimie minérale
DE BROGLIE	T Théories physiques	BUVAT	T Botanique (E. N. S.)
PRENANT	T Anatomie et Histol. comparées	DUGUE	T Statistiques mathém.
PERES	T Mécan. des Fluides et applications	GELOSO	T Chimie (S. P. C. N.)
M. CURIE	T Physique (S. P. C. N.)	SOULAIRAC	T Psychophysologie
BARRABE	T Géol. struct. et Géol. appliquée	ULRICH	T Physiologie Végétale
J. BOURCART	T Géogr. physique et Géol. dynamique	MARECHAL	T Optique théorique et appliquée
PLANTEFOL	T Botanique	KIRRMANN	T Théories chimiques
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	CHADEFAUD	T Botanique
PREVOST	T Chimie organique	DESTRIAU	T Physique (M. P. C.)
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	Mlle LE BRETON	T Physiol. générale
CHAUDRON	T Chimie appliquée	SALEM	T Mathématiques Générales
WYART	T Minéralogie	LELONG	T Mathématiques Générales
TEISSIER	T Zoologie	DEVILLERS	Anatomie et Histologie comparées
MANGENOT	T Biol. Végétale	EHRESMANN	T Topologie algébrique
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	FRANCON	T Physique (S. P. C. N.)
MONNIER	T Physiol. générale	GLANGEAUD	T Géogr. physique et Géol. dynamique
PIVETEAU	T Paléontologie	GODEMENT	T Mathématiques (M. P. C.)
ROCARD	T Physique (E. N. S.)	PISOT	T Calcul des Probabilités
H. CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.)	ROCH E.	T Géologie
LAFFITTE	T Chimie générale	SCHATZMANN	Astrophysique
FAVARD	T Géométrie supérieure	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.
COULOMB	T Physique du Globe	ZAMANSKY	T Mathématiques Générales
Mlle COUSIN	T Biol. animale (S. P. C. N.)	LENNUIER	Physique (M. G. P.)
CHRETIEN	T Chimie minérale	RIZET	Génétique
P. DRACH	T Zoologie	ROUTHIER	Géologie Appliquée
KASTLER	T Physique (E. N. S.)	Mme TONNELAT	T Phys. théor.
EPHRUSSI	T Génétique	DIXMIER	T Mathématiques (M. P. C.)
WURMSER	T Biologie physico-chimique	SOUCHAY	T Chimie générale
RIVIERE	T Géologie (S. P. C. N.)	AIGRAIN	T Electrotechnique
GAUTHERET	T Biol. végétale (P. C. B.)	BRUSSET	Chimie minérale
LUCAS	T Recherches physiques	M. LEVY	Physique théorique
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	Mme CHAIX	Chimie biologique
ARNULF	T Optique appliquée	Mme HUREL-PY	Biol. Végétale (P. C. B.)
M. MORAND	T Enseignement de Physique	PIAUX	Chimie (P. C. B.)
SOLEILLET	T Physique	BRUN	Mécanique expérimentale des fluides
FORTIER	T Mécanique exper. des fluides	LEDERER	T Chimie des substances organiques naturelles
DANJON	T Astronomie	Mme DUBREIL	T Mathématiques
LAPORTE	T Physique générale et Radioactivité	Mme LELONG	T Mathématiques (E. N. S.)
JANET	T Mécanique analytique et Mécanique céleste	BELLAIR	T Géologie (S. P. C. N.)
PETIT	T Biologie maritime	COTTE	T Physique (M. P. C.)
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	DUBOIS J. E.	T Chimie (S. P. C. N.)
GALLIEN	T Embryologie	LAMOTTE	Zoologie (E. N. S.)
EICHHORN	T Biologie Végétale (S. P. C. N.)	LE ROLLAND	Mécan. des fluides
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (S. P. C. N.)	MICHEL André	T Chimie (S. P. C. N.)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	OLMER	T Energétique Générale
THELLIER	T Physique du Globe	ROUAULT	T Physique Générale
L'HERITIER	T Génétique	GAUTHIER	T Méc. appliquée
GRIVET	T Radioélectricité	BARCHEWITZ	Chimie Physique
PONCIN	T Mécanique Générale	BROSSEL	Physique atomique
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	BUSER	Biologie animale (P. C. B.)
QUELET	T Chimie organique	CAMUS	Biol. Vég. (P. C. B.)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	CASTANG	Physique Générale
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	CURIEN	Minéralogie et cristallographie
CUVILLIER	T Géol. structurale et Géol. appliquée	MOYSE	Physiologie Végétale
JUNG	T Pétrographie	NOIROT	Evolution des êtres organisés
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	PANNETIER	Chimie (S. P. C. N.)
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	POSSOMPES	Biologie Animale (P. C. B.)
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste	PULLMANN	Chimie Théorique
VASSY	T Physique de l'Atmosphère	TEILLAC	Physique Nucléaire et Radioactivité
DESTOUCHES	T Théories physiques	TONNELAT	Biol. physico-chimique
M. PRUVOST	T Géologie	VILLE	Econométrie
AMIEL	T Chimie générale (P. C. B.)	WILLEMART	Chimie (P. C. B.)
HOCART	T Minéralogie	DODE	T Chimie
J. P. MATHIEU	T Physique (P. C. B.)	FREYMANN	T Physique (S. P. C. N.)
COUTEAUX	T Biol. Animale (P. C. B.)	GUINOCHET	T Biol. Vég. (ORSAY)
MAY	T Biol. Animale (P. C. B.)	ROLLET	T Chimie (P. C. B.)
CHOQUET	T Calcul différentiel et Intégral	Mlle JOSIEN	T Chimie (P. C. B.)
FELDMANN	T Biologie (P. C. B.)	CHEVALLEY	T Géométrie Algébrique et théorie des groupes
GUINIER	T Physique des solides	ARNOULT	T Physique (Orsay)
JOST	T Physiol. comparée	CHAPELLE	T Physique (P. C. B.)
FORTET	T Calcul des probabilités	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et Intégral	DENY	T Mathématiques (Orsay)
CHOUARD	T Physiologie Végétale	GERMAIN P.	T Mécan. théor. des fluides.
MALAVARD	T Aviation	LUCAS G.	T Géologie
BRELOT	T Calcul différentiel		

SECRETAIRE GENERAL C. MONIER

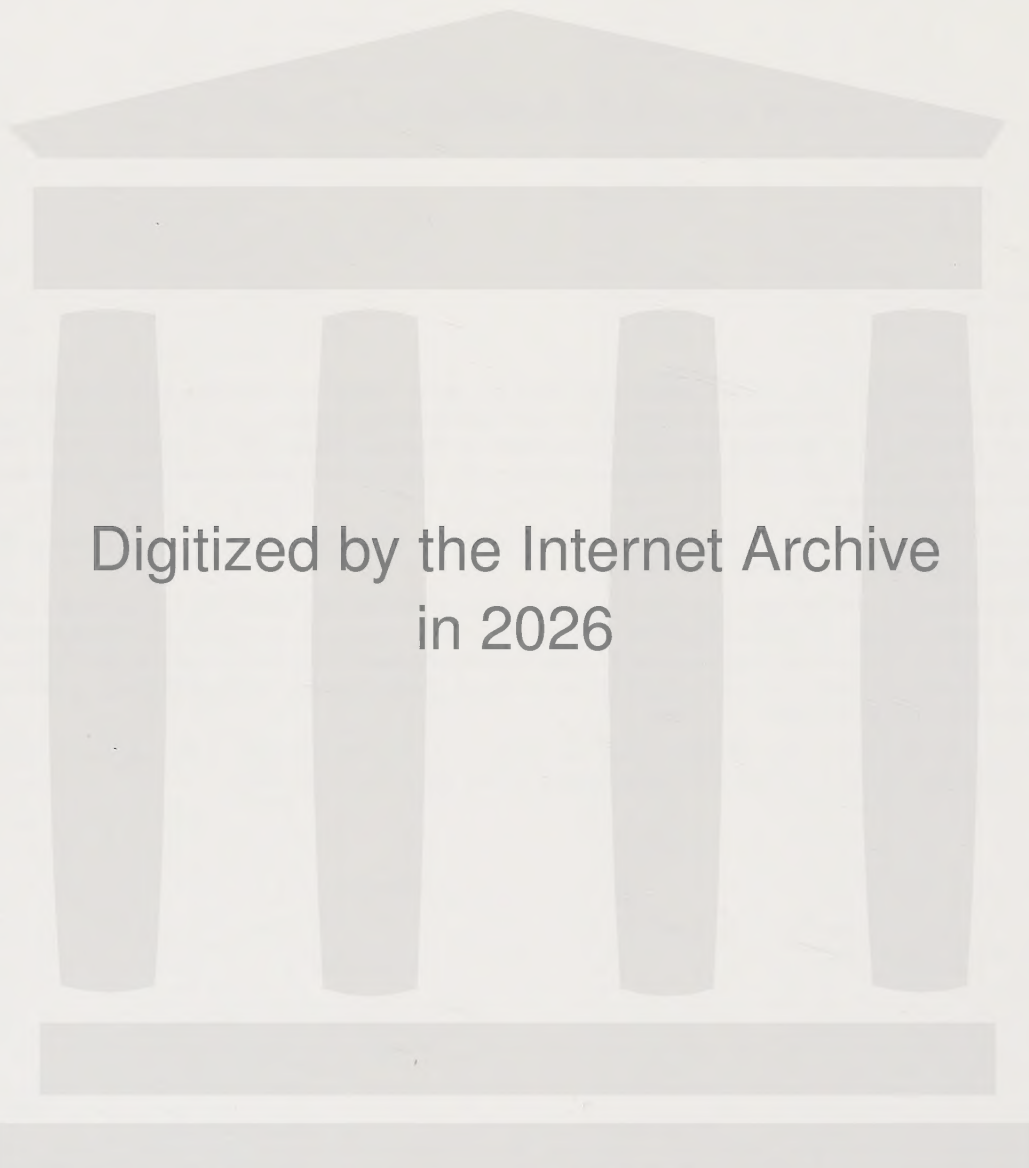
A LA MÉMOIRE DU PROFESSEUR L. J. OLMER

C'est au laboratoire de chimie analytique de l'Ecole de Physique et Chimie Industrielle que ce travail a été préparé. M. le Professeur CHARLOT a dirigé de très près mes recherches et ses nombreux conseils m'ont été d'un grand secours non seulement pour ce travail, mais pour la formation qu'ils m'ont permis d'acquérir. Je le prie de bien vouloir trouver ici, tous mes remerciements et l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier M. le Professeur CHAMPETIER, Directeur des Etudes de cette école pour l'accueil bienveillant que j'ai trouvé près de lui.

Cette étude a pu être effectuée grâce au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. J'adresse un souvenir ému à la mémoire de M. Charles EICHNER qui le premier au C. E. A. m'avait permis d'envisager la possibilité d'une thèse. C'est M. SALESSE, Chef du Département de Métallurgie et de Chimie appliquées qui m'a fourni le sujet de ce travail et m'a donné l'autorisation de le publier. Je lui exprime l'assurance de ma vive gratitude.

Je remercie également M. HURE, Chef de Section et M. PLATZER, Chef de laboratoire au D. M. C. A. , dont les conseils et les encouragements m'ont été très profitables.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556003_0028

EXTRACTION DES SULFATES PAR LES AMINES A LONGUES CHAINES

Les procédés de séparation de petites quantités d'uranium et de thorium ont actuellement une grande importance à la fois en chimie préparative et en chimie analytique.

Parmi les méthodes proposées, l'extraction au moyen d'amines de poids moléculaire élevé en solution dans des solvants organiques semble l'une des plus intéressantes. Cette méthode a fait depuis une dizaine d'années l'objet de nombreuses études aux laboratoires de Oak - Ridge.

L'emploi des amines aliphatiques à longues chaînes en solution dans des solvants organiques a été signalé d'abord par L. S. Smith et J. E. Page [1] qui ont utilisé des amines tertiaires telles que la méthyl-di-n-octylamine pour l'extraction d'acides.

K. A. Allen a étudié l'extraction des sulfates de tri-n-octylamine [2] par le benzène. Les sulfates et bisulfates d'amines sont beaucoup plus solubles dans la phase organique que dans l'eau. Les résultats des mesures sont interprétés en supposant une polymérisation des composés formés. Les constantes d'équilibre pour la formation de sulfate normal et pour les échanges sulfate-bisulfate ont été évaluées et l'auteur propose une relation de la forme d'un produit de solubilité pour la réaction entre l'amine libre et l'acide sulfurique.

La di-n-décylamine a aussi été étudiée [3] dans les mêmes conditions.

D'autres auteurs ont étudié l'extraction de certains cations par cette méthode. C. F. Baes [4] détermine les coefficients d'extraction du fer ferrique dans le système sulfate de di-n-décylamine en solution benzénique, acide sulfurique, sulfate de sodium, fer ferrique en solution aqueuse. L'extraction du fer ferrique est fonction de l'acidité et des concentrations de sulfate, de fer ferrique et de di-n-décylamine. L'auteur conclut à l'extraction d'un composé de Fe OH SO_4 avec l'amine ; il suppose que dans la phase benzénique existent deux formes du complexe ferrique, monomère et dimère. L'extraction du fer ferrique et de l'acide sulfurique par le sulfate de di-n-décylamine est discutée en se basant sur l'association des molécules de sulfate d'amine dans la phase benzénique.

J. Y. Ellenburg, G. W. Leddicotte et F. L. Moore [5] ont mis au point la séparation niobium - tantale par extraction par la tribenzylamine en solution dans le chloroforme et dans le trichloréthylène en milieu chlorure. Ces auteurs ont déterminé les coefficients d'extraction en fonction de la concentration d'amine dans le benzène et d'acide chlorhydrique dans la phase aqueuse.

H. A. Hahlman, G. W. Leddicotte et F. L. Moore [6] proposent la séparation du zinc et du cobalt par extraction des solutions chlorhydriques de ces métaux par des solutions de tribenzylamine et de méthyl-di-octylamine dans des solvants appropriés. Ils déterminent les coefficients d'extraction en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique et dans le cas de la méthyl-di-octylamine pour différents solvants.

De nombreux auteurs américains [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] étudient des amines variées en solution dans différents solvants souvent d'une façon très empirique en vue de l'extraction de l'uranium de ses minerais, après une attaque sulfurique de ceux-ci. Ils déterminent pour ces amines les possibilités pratiques, le prix et le rendement des opérations.

D. J. Crouse, K. B. Brown et W. D. Arnold [14] étudient la séparation uranium - thorium en solution sulfurique par extraction par les amines. En choisissant convenablement les réactifs on peut extraire d'abord soit l'uranium, soit le thorium et par une seconde extraction séparer le second composé.

Les rapports mensuels [12] des travaux effectués à Oak - Ridge sur les études systématiques de l'extraction de l'uranium par les amines et pour les mises au point des procédés industriels paraissent peu à peu actuellement.

Notre but était d'une part de séparer de faibles quantités d'uranium des solutions sulfuriques provenant de l'attaque de minerais, ceci dans un but de chimie préparative et aussi en vue du dosage, d'autre part de séparer successivement l'uranium et le thorium.

Afin d'étudier l'extraction de ces éléments, nous avons d'abord abordé le problème de l'extraction de l'acide sulfurique par diverses amines. Nous avons établi les formules des composés, calculé les constantes des équilibres et contrôlé l'influence des divers facteurs.

CHAPITRE I

EXTRACTION DE QUELQUES SULFATES ET BISULFATES D'AMINES

Nous avons effectué une première étude avec la méthyl-di-n-octylamine et la tri-n-octylamine en utilisant le benzène comme solvant.

Ceci nous a permis de déterminer des conditions convenables pour un examen rapide des propriétés d'autres amines en vue du choix de l'une d'entre elles et d'un solvant qui répondent à la fois aux meilleures conditions d'extraction théorique et aussi à des conditions pratiques satisfaisantes pour une étude.

A - EXTRACTION DU SULFATE DE TRI-N-OCTYLAMINE (T.O.A.)

1/ - Propriété de l'amine :

La tri-n-octylamine est un composé liquide à la température ordinaire de densité 0,812, soluble dans un certain nombre de composés organiques dont le benzène que nous avons choisi pour les premiers essais.

Le corps que nous avons utilisé n'était pas pur. Le titrage acidimétrique d'un poids connu du produit correspond à 92 pour cent du composé neutralisé compté en T.O.A.

Contrairement à ce qui se passe dans certains cas, la solution aqueuse et la solution benzénique ne changent pas de volume au cours des extractions. Les deux liquides sont très peu solubles l'un dans l'autre dans toutes les conditions indiquées.

2/ - Réactifs

1) Solution d'amine environ décimolaire dans le benzène R. P. (l'amine a été fournie par les établissements Serlabo).

2) Solution d'acide sulfurique R. P. environ 2 N. C'est cette solution que l'on dilue pour obtenir des concentrations allant jusqu'à 0,01 N.

3) Solution d'acide perchlorique R. P. 0,1 N.

4) Solution de soude R. P. 1 N. Cette solution sera ensuite diluée selon la concentration désirée.

5) Alcool éthylique Prolabo R. P.

6) Rouge neutre en solution à 0,1 pour cent dans l'alcool.

7) Bleu de thymol en solution à 0,1 pour cent dans l'alcool.

3/ - Mode opératoire

Nous avons opéré avec des volumes égaux d'eau et de solvant : 20 ml de solution aqueuse d'acide sulfurique et 20 ml de solution benzénique d'amine. Nous avons fait varier la quantité d'acide sulfurique dans la phase aqueuse. Certains essais ont été effectués en présence de sulfate de sodium, et quelques uns en maintenant la force ionique constante (ceci pour la méthyl-di-n-octylamine).

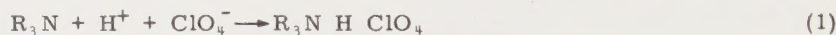
L'influence du temps d'agitation a été déterminée en mesurant le taux d'extraction après 1, 2, 5 et 15 minutes pour des solutions décimolaires. Aux erreurs d'expérience près, les taux d'extraction obtenus sont identiques pour les temps d'agitation utilisés. Aux faibles acidités (inf. à 0,01 N) l'équilibre est atteint après 5 minutes d'agitation. Nous avons utilisé pour tous nos essais un temps d'agitation de 15 minutes.

Après agitation, les deux phases sont séparées et filtrées et des parties aliquotes sont prélevées en vue des différents dosages.

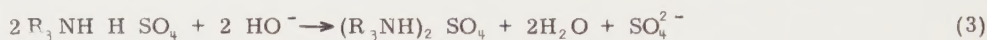
4/ - Dosages

On peut faire les déterminations suivantes concernant les corps dissous dans le solvant :

1) titrage de l'amine libre et du sulfate d'amine par l'acide perchlorique :



2) titrage de l'acidité par de la soude :



Pour simplifier, dans tout ce qui va suivre, nous appellerons $|R|$ la concentration de l'amine libre en molarité, $|C|$ la concentration totale initiale de l'amine en molarité, $|R_2S|$ la concentration molaire du sulfate d'amine et $|RHS|$ celle du bisulfate, A l'acidité totale de la solution benzénique en normalité et B la basicité totale de la solution benzénique en normalité.

A - CALCULS -

1) Si on dose l'acidité totale (réactions 3 et 4) nous voyons que : à une molécule de bisulfate d'amine correspondent $2HO^-$, à une molécule de sulfate d'amine correspondent aussi $2HO^-$

$$A = 2 |R_2S| + 2 |RHS|$$

2) En dosant la basicité totale (réactions 1 et 2), nous voyons qu'à une molécule de sulfate d'amine correspond un H^+ et à une molécule d'amine correspond également un H^+

$$\text{d'où } B = |R| + |R_2S|$$

3) La concentration initiale de l'amine, C, est répartie à l'équilibre entre le bisulfate, le sulfate et l'amine libre. Mais à une molécule de sulfate correspondent deux molécules d'amines donc :

$$C = 2 |R_2S| + |RHS| + |R|$$

En supposant la réaction $RHS + R \rightarrow R_2S$ quantitative, deux cas seulement peuvent se présenter :

a) mélange de sulfate d'amine et d'amine libre.

C'est le cas où la quantité d'acide sulfurique est insuffisante pour neutraliser la totalité de l'amine.

Il n'existe pas de bisulfate d'amine.

L'acidité correspond alors à celle du sulfate d'amine.

$$A = 2 |R_2S|; |R_2S| = \frac{A}{2} \quad (I)$$

$$B = |R| + |R_2S| \quad (II)$$

$$C = 2 |R_2S| + |R| \quad (III)$$

Si nous effectuons (III) - (I) nous obtenons :

$$2 |R_2S| + |R| - 2 |R_2S| = C - A$$

d'où :

$$\underline{|R| = C - A}$$

b) mélange de sulfate et de bisulfate d'amine.

Ceci se produit lorsque la concentration de l'acide sulfurique de la phase aqueuse est plus forte que celle de l'amine.

Il ne reste pas d'amine libre.

On a alors :

$$A = 2 |R_2S| + 2 |RHS| \quad (I)$$

$$B = |R_2S| \quad (II)$$

$$C = 2 |R_2S| + |RHS| \quad (III)$$

Si l'on calcule (I) - (III), on a :

$$2 |R_2S| + 2 |RHS| - |R_2S| - |RHS| = A - C$$

d'où :

$$|RHS| = A - C$$



Figure 1 - Courbe de titrage de la tri-n-octylamine par l'acide perchlorique 0,1 N.

et d'après les équations (III) - (I) , nous aurons :

$$2 |R_2S| + |RHS| - |R_2S| - |RHS| = R_2S$$

$$\text{avec } R_2S = C - \frac{A}{2}$$

Remarques

1) Si $|R_2S|$ n'est pas trop petit par rapport à $|RHS|$ dans le cas où ces deux corps sont présents, la précision du dosage est encore acceptable (dispersion d'environ 2 pour cent).

2) Il est plus avantageux de déduire B des déterminations de A et de C qui sont connus à 1 pour cent près, le dosage de B pouvant alors servir de contrôle.

B - TITRAGES -

1/ - Titrage de l'amine par un acide

Détermination de C

$$C = |R| + |R_2S| + |RHS|$$

L'amine est titrée par l'acide perchlorique, en milieu homogène. Pour cela nous ajoutons de l'alcool jusqu'à n'obtenir plus qu'une phase homogène benzène-alcool-eau. Dans ces conditions, on peut suivre le titrage au moyen d'un pH mètre, les valeurs de pH lues ayant d'ailleurs une signification arbitraire (figure 1).

Une molécule d'amine (R_3N) réagit avec une molécule d'acide perchlorique ce qui donne la réaction :



Avec un diacide tel que l'acide sulfurique qui est l'acide utilisé pour les extractions il y a deux réactions. D'abord, la formation de sulfate d'amine, puis celle de bisulfate, suivant les réactions :



Nous avons effectué le titrage de l'amine par l'acide sulfurique et effectivement la courbe (figure 2) présente deux paliers, mais le point équivalent correspondant à la deuxième acidité qui a lieu en milieu très acide est relativement mal déterminé.

Les titrages des solutions d'amine sont effectués avec l'acide perchlorique sur une aliquote de 5 à 10 ml de solution benzénique à laquelle on ajoute 50 ml d'alcool éthylique et 10 ml d'eau. Dans tous les dosages des solutions benzéniques, la même dilution hydro-alcoolique a été employée. Dans ce milieu, le virage des indicateurs habituels violet de méthyle ou violet cristal, n'est pas satisfaisant. Un pH mètre Heito a été utilisé pour ces déterminations.

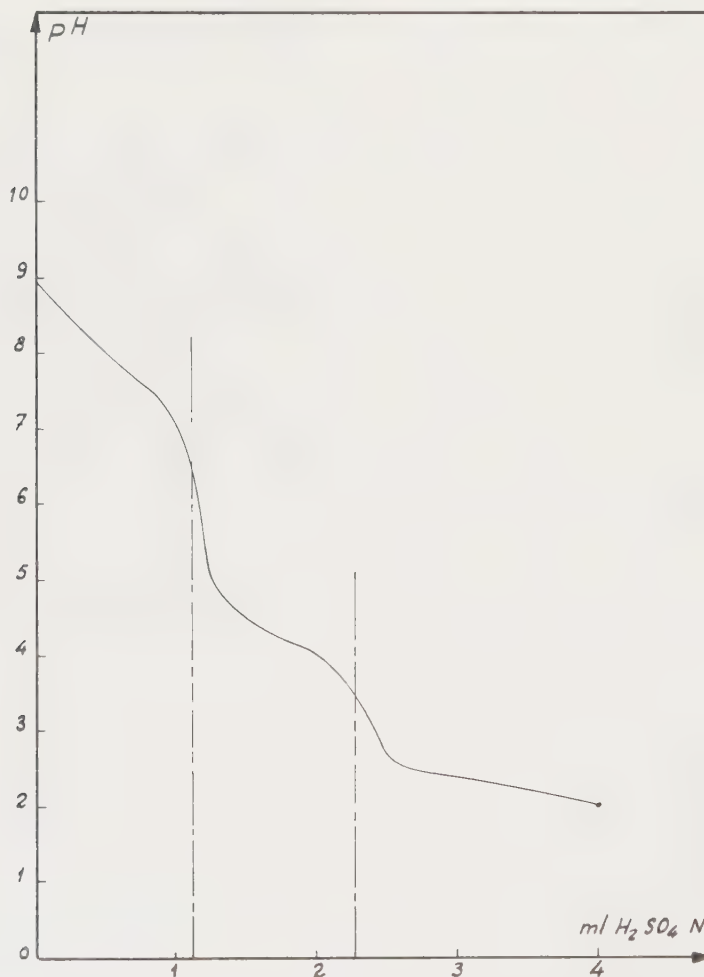


Figure 2 - Courbe de titrage de la tri-n-octylamine par l'acide sulfurique 1 N.

Les résultats d'un grand nombre d'essais se groupent à 10 pour cent près autour de la valeur moyenne.

2/ - Titration de l'acidité des solutions benzéniques.

Dans le cas le plus général, les espèces contenues dans la phase benzénique sont les suivantes : amine libre, sulfate et bisulfate d'amine.

a) Dosage de l'acidité totale - Détermination de (A)

$$A = 2 |R_2S| + 2 |RHS|$$

Sil'on titre l'acidité par de la soude, on a d'abord neutralisation du bisulfate d'amine :



puis destructions du sulfate d'amine :



Les dosages peuvent être effectués en milieu homogène comme précédemment. Les courbes de neutralisation ont été initialement tracées au pH mètre. La figure 3 correspond à des concentrations N/10.

En présence de bisulfate

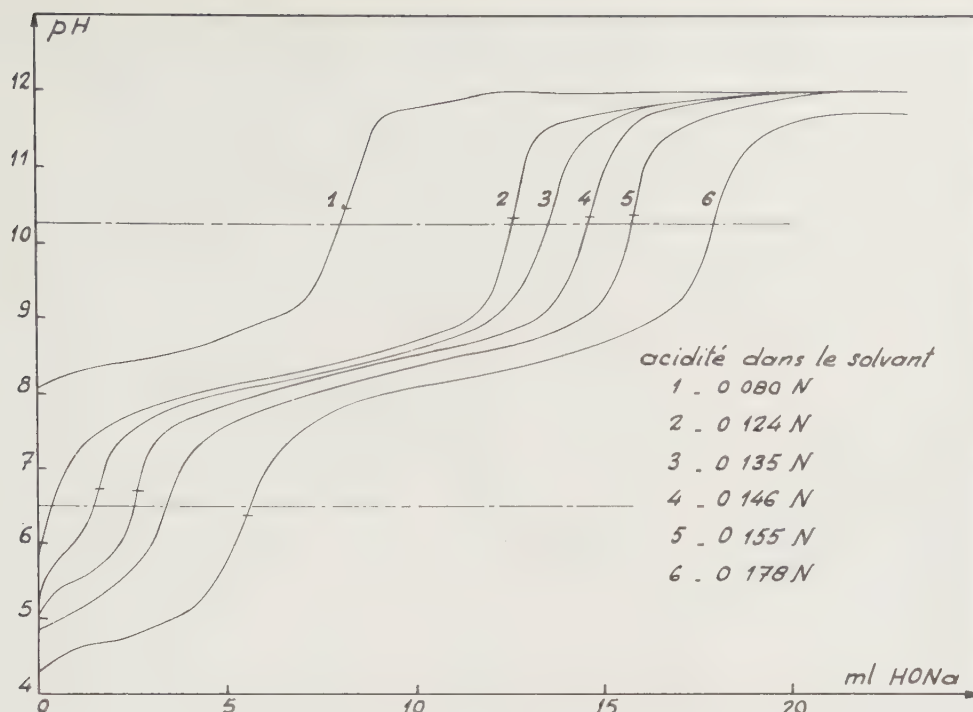


Figure 3 - Courbes de neutralisation des phases solvantes à l'équilibre par la soude 0,1 N (sulfate et bisulfate d'amine).

d'amine les courbes présentent deux points équivalents qui correspondent : le premier au bisulfate, le second à l'acidité totale. A partir de ces courbes, on peut choisir les indicateurs qui conviendraient à un titrage.

Les points équivalents se situent à des indications de l'appareil données par "pH" entre 6,0 et 6,5 pour le bisulfate et entre 10,0 et 10,5 pour le sulfate. Nous avons essayé plusieurs indicateurs. Ceux qui conviennent ici sont le rouge neutre pour le premier point équivalent et le bleu de thymol pour le dosage de l'acidité totale.

Mode opératoire

A 5 à 10 ml de la solution benzénique, on ajoute l'alcool et l'eau nécessaire puis 5 gouttes de rouge neutre et l'on titre par la soude 0,1 N jusqu'à virage au jaune. La soude utilisée correspond à la neutralisation du bisulfate en sulfate. On ajoute alors 5 gouttes de bleu de thymol et l'on continue le titrage jusqu'au virage de l'indicateur. La quantité totale de soude correspond à l'acidité totale.

b) Dosage de la basicité totale : Détermination de B.

$$B = |R| + |R_2S|$$

Si on a une solution contenant du sulfate d'amine et de l'amine libre on peut doser la basicité correspondante par un acide. Ces réactions sont :



Le mélange ternaire effectué à partir d'une aliquote de 5 à 10 ml de solution benzénique est titré avec de l'acide perchlorique 0,1 N, la neutralisation est suivie au pH mètre. La partie gauche de la figure 4 est un exemple de ces courbes.

On a ainsi :

$$|R| \text{ et } |R_2S| \text{ avec } B = |R| + |R_2S|$$

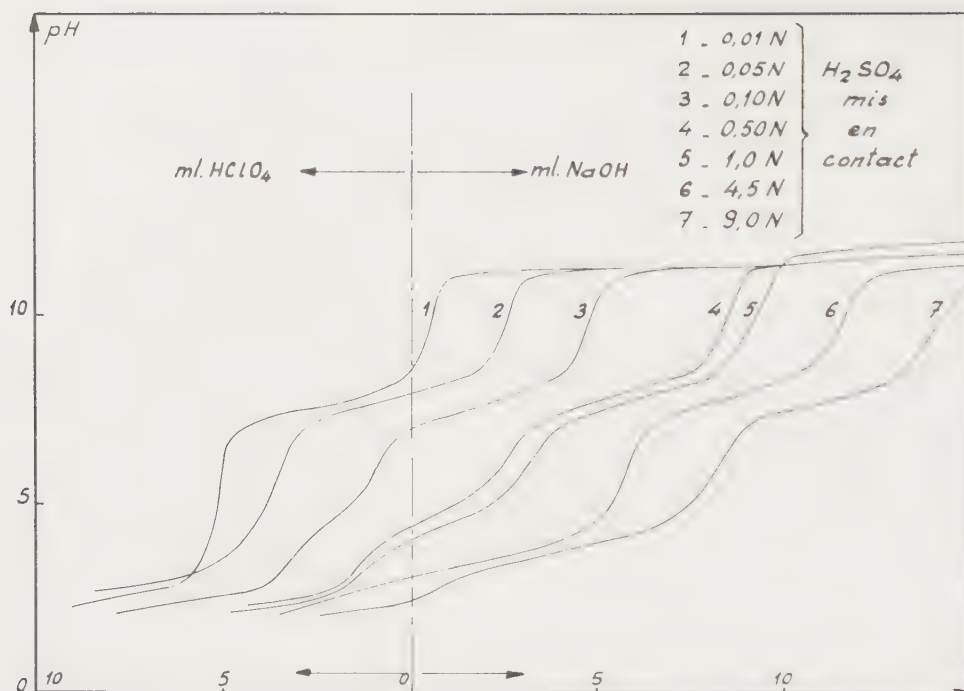


Figure 4 - Courbes de neutralisation des phases solvantes à l'équilibre (amine libre, sulfate et bisulfate d'amine) par la soude 0,1 N et l'acide perchlorique 0,1 N.

5/ - Résultats expérimentaux

Nous avons effectué des extractions sur des solutions d'acide sulfurique d'acidité variant de 0,01 N à 1,0 N avec des solutions de T. O. A. à diverses concentrations 0,051 N et 0,102 N. Nous avons consigné les résultats dans les tableaux suivants (1 et 2).

Tableau 1

Extraction par la T. O. A. 0,051 N

1	2	3	4	5	6	7
H_2SO_4 M aq; départ	H_2SO_4 M $B_2eq = \frac{A}{2}$	R_3N libre $eq = C - A$	R_2S (M) eq	RHS (M) $eq = A - C$	H_2SO_4 B ₂ (M) R_3N départ (M)	H_2SO_4 M aq eq
0,006 0,0225	0,006 0,022	0,039 0,007	(a) 0,006 0,022	- -	0,12 0,43	- $0,5 \times 10^{-3}$
0,025 0,0475 0,050 0,075 0,100 0,250 0,375 0,500	0,025 0,029 0,0315 0,036 0,038 0,044 0,045 0,0475	- - - - - - - -	(b) 0,025 0,022 0,019 0,015 0,013 0,007 0,006 0,004	- 0,007 0,012 0,021 0,025 0,037 0,039 0,044	0,50 0,57 0,615 0,70 0,745 0,86 0,885 0,93	- 0,0185 0,0185 0,039 0,062 0,206 0,330 0,452
(a) - $R_2S = \frac{A}{2}$ (b) - $R_2S = C - \frac{A}{2}$						

Colonne 1 : molarité de l'acide sulfurique mis initialement dans la phase aqueuse.

Colonne 2 : acidité totale de la phase benzénique à l'équilibre.

Colonne 3 : concentration molaire de l'amine libre dans la phase benzénique à l'équilibre.

Colonne 4 : concentration molaire du sulfate d'amine à l'équilibre.

Colonne 5 : concentration molaire du bisulfate d'amine à l'équilibre.

Colonne 6 : rapport de l'acidité dans la phase benzénique à la concentration molaire de l'amine.

Colonne 7 : concentration molaire de l'acide sulfurique dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Tableau 2

Extraction par la T. O. A. 0, 102 M

1	2	3	4	5	6	7
H ₂ SO ₄ M aq. départ	H ₂ SO ₄ M B ₂ eq = $\frac{A}{2}$	R ₃ N (M) libre eq = C - A	R ₂ S M eq	RHS M eq = A - C	$\frac{H_2SO_4}{R_3N}$ B ₂ (M) R ₃ N départ (M)	H ₂ SO ₄ M aq. eq
0,010	0,009	0,084	$R_2S = \frac{A}{2}$ 0,010	-	0,09	10 ⁻³
0,025	0,024	0,054	0,024	-	0,24	10 ⁻³
0,050	0,048	0,006	0,048	-	0,47	2 x 10 ⁻³
0,050	0,048	0,006	0,048	-	0,47	2 x 10 ⁻³
0,075	0,062	-	$R_2S = C - \frac{A}{2}$ 0,040	0,022	0,61	0,015
0,100	0,070	-	0,032	0,038	0,69	0,030
0,100	0,068	-	0,034	0,034	0,67	0,032
0,250	0,087	-	0,015	0,072	0,86	0,163
0,250	0,084	-	0,017	0,067	0,83	0,166
0,375	0,091	-	0,011	0,080	0,90	0,284
0,375	0,088	-	0,014	0,074	0,86	0,287
0,500	0,096	-	0,006	0,090	0,94	0,404
0,500	0,095	-	0,007	0,088	0,93	0,405

Nous avons tracé (figure 5) une courbe en portant en abscisses les nombres de la colonne 6, c'est-à-dire le rapport de la concentration molaire de l'acide sulfurique dans la phase benzénique à la concentration molaire initiale de l'amine, et en ordonnées la colonne 7 soit la concentration de l'acide sulfurique dans la phase aqueuse à l'équilibre.

On remarque que la formation de sulfate d'amine est presque quantitative tandis que celle du bisulfate est beaucoup plus difficile. En effet sur la figure 5 nous voyons que jusqu'au point d'abscisse 0,5 qui correspond à la formation du sulfate, l'acide sulfurique disparaît presque quantitativement dans la phase aqueuse alors qu'il est nécessaire d'utiliser un excès important d'acide pour obtenir des concentrations appréciables de bisulfate.

6/ - Détermination des constantes d'équilibres

Dans ce qui précède nous avons déterminé les proportions dans lesquelles les composés réagissent. Cependant, divers auteurs supposent que les sels de ces amines sont polymérisés dans le solvant. Ces sulfates et bisulfates d'amines colloïdaux seraient analogues à des résines échangeuses d'anions faiblement basiques. Ce type de réaction conduit alors à admettre que les relations entre les espèces obtenues obéissent à une loi de la forme d'un produit de solubilité.

Allen, dans ses études sur l'équilibre entre la tri-n-octylamine [2] ou la di-n-décylamine [3] et l'acide sulfurique, et Baes, dans ses études sur l'extraction du fer par la di-n-décylamine en milieu sulfurique [4] ont expliqué les résultats de leurs expériences au moyen de cette hypothèse et en introduisant dans les formules les coefficients d'activité sous forme de l'activité de la molécule d'acide sulfurique [15].



Figure 5 - Concentration de l'acide sulfurique dans le solvant, en fonction de la concentration en acide sulfurique de la phase aqueuse, à l'équilibre.

Dans la phase à l'équilibre, nous doserons H^+ : soit A_1

$$R_3N = A_1, \quad SO_4^{2-} = \frac{A_1}{2}$$

$$\text{et } (R_3NH)_2SO_4 = R_2S = \frac{C - A_1}{2}$$

ceci pour des extractions où les volumes des phases sont égaux et dans ce cas, nous aurons :

$$K = \frac{(A_1)^5}{C - A_1}$$

En nous référant aux expériences décrites précédemment, nous avons préparé des solutions de sulfate d'amine. La courbe 5 nous a servi à déterminer la concentration molaire de l'acide sulfurique dans la phase aqueuse à un équilibre qui correspondait à la formation du sulfate lorsque l'amine est déci-molaire.

Le sulfate d'amine formé, nous avons alors vérifié qu'il était bien exempt d'amine libre (10^{-3} M) et de bisulfate d'amine. Puis, nous avons étudié l'équilibre entre une solution organique de sulfate d'amine et de l'eau. Dans ces conditions, le calcul de la constante devient facile.

Mode opératoire

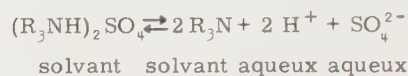
Dans des flacons de verre bouchés émeri, nous avons mis 20 ml de sulfate d'amine à diverses

Nos résultats, au contraire, permettent ainsi que nous allons le voir, de supposer un équilibre obéissant à la loi d'action de masses. Cependant, depuis notre travail, dans des rapports mensuels d'Oak-Ridge parus à partir du début 1957 [12], K. A. Allen après des déterminations de la masse moléculaire du sulfate de tri-n-octylamine trouve que le sulfate d'amine dans le benzène est sous la forme monomère jusqu'à 0,12 M.

Nous avons cherché à voir dans quelle mesure la loi d'action de masses s'applique aux équilibres simples.

a) Sulfate d'amine

Dans ce but, nous avons calculé la constante de l'équilibre :



$$\frac{(R_3N)^2 (H^+)^2 (SO_4^{2-})}{|(R_3NH)_2SO_4|} = K$$

sol. aq. aq.

ceci est égal à :

$$\frac{(\text{amine libre})^2 (H^+)^2 (SO_4^{2-})}{\text{acidité extraite (N)}} = 2$$

concentrations puis 20 ml d'eau pure. Après agitation, séparation des phases et filtration, les dosages ont été faits sur des parties aliquotes et les calculs ont été consignés dans le tableau suivant (tableau 3).

La dernière expérience a été faite avec un volume de phase aqueuse double du volume du solvant.

Tableau 3

R ₂ S M départ	$\frac{V_a}{V_o} (a)$	R ₂ S eq (M)	H ⁺ aq eq	R ₃ N libre eq. (M)	K
0,490	20/20	0,4802	0,0196	0,0196	$0,30 \times 10^{-8}$
0,285	20/20	0,2765	0,0165	0,0165	$0,27 \times 10^{-8}$
0,0530	20/20	0,0465	0,0121	0,0121	$0,28 \times 10^{-8}$
0,0053	20/20	0,0020	0,0066	0,0066	$0,32 \times 10^{-8}$
0,0053	40/20	0,0010	0,0043	0,0086	$0,30 \times 10^{-8}$

a) Les chiffres représentent les volumes de chaque phase

V_a = phase aqueuse V_o = phase organique

Le tableau montre que dans le domaine des concentrations envisagées (normal à centinormal) l'expression de la loi d'action de masses conduit à une constante $10^{-8,5}$ dont les variations sont peu importantes.

Remarque

Nous avons supposé que $H SO_4^-$ à ces concentrations, inférieur à 0,01 M pouvait être négligé car aux pH où nous travaillons 1,6 à 2,4 la teneur maximum de $H SO_4^-$ est de l'ordre de 10^{-3} M.

- Les résultats expérimentaux donnent $(3 \pm 0,3) 10^{-9}$ ce qui correspond à une dispersion de ± 10 pour cent.

- C'est une constante apparente car nous n'avons pas tenu compte des coefficients d'activité. Ils sont assez voisins de 1 car en solution aqueuse l'acide sulfurique est dilué à une concentration inférieure à 0,01 M. Nous pourrions néanmoins conclure que la loi d'action de masses permet d'expliquer dans nos conditions les réactions possibles du système que nous avons étudié pour la formation de sulfate d'amine.

b) bisulfate d'amine

A l'équilibre suivant :



correspond la constante :

$$K' = \frac{((R_3NH)_2 SO_4) (H^+) (H SO_4^-)}{(R_3NH H SO_4)^2}$$

ou :

$$K' = \frac{(R_2 S) (H^+) (H SO_4^-)}{(R H S)^2}$$

D'après nos calculs précédents ceci se ramène à :

$$K' = \frac{(C - \frac{A}{2}) (H^+) (H SO_4^-)}{(A - C)^2}$$

A représente l'acidité de la phase benzénique à l'équilibre en équivalent par litre et C la concentration initiale de l'amine en molarité.

A l'équilibre, l'acidité de la phase aqueuse est égale à :

$$(H^+) + (H SO_4^-)$$

et comme à ces pH la teneur en SO_4^{2-} est faible nous pourrions admettre :

$$H^+ = H SO_4^- = \frac{\text{acidité aqueuse à l'équilibre}}{2}$$

ceci lorsque la concentration de l'acide en solution est faible (entre 0,03 et 0,05 M).

Pour les concentrations plus élevées on peut tenir compte de la constante apparente correspondant à ces concentrations [16]. Ceci change d'ailleurs très peu dans notre domaine de concentrations.

Nous avons réuni dans le tableau suivant (tableau 4) les mesures correspondant à la formation de sulfate et de bisulfate d'amine pour calculer K' .

Tableau 4

H_2SO_4 (a) benz. eq (M)	R_3N départ (M)	R_2S eq(M)	RHS eq(M)	H_2SO_4 (b) aq eq (M)	$H SO_4^-$ aq. eq.	H_+ aq. eq.	K'
0,031	0,051	0,020	0,011	0,019	19×10^{-3}	19×10^{-3}	$5,8 \times 10^{-2}$
0,036	-	0,015	0,021	0,039	39×10^{-3}	39×10^{-3}	$5,1 \times 10^{-2}$
0,038	-	0,013	0,025	0,057	40×10^{-3}	74×10^{-3}	6×10^{-2}
0,062	0,102	0,040	0,022	0,013	13×10^{-3}	13×10^{-3}	$1,4 \times 10^{-2}$
0,070	-	0,032	0,038	0,030	30×10^{-3}	30×10^{-3}	2×10^{-2}
0,068	-	0,034	0,034	0,032	32×10^{-3}	32×10^{-3}	3×10^{-2}
0,087	-	0,015	0,072	0,163	10×10^{-2}	23×10^{-2}	$6,6 \times 10^{-2}$

a) Les nombres représentent la concentration d'acide sulfurique dans la phase benzénique à l'équilibre.

b) Concentration d'acide sulfurique dans la phase aqueuse à l'équilibre.

La constante est $(4. 10^{-2}) \pm (3. 10^{-2})$. Nous avons aussi déterminé cette constante en étudiant l'équilibre entre une solution organique de bisulfate d'amine et de l'eau. Nous avons préparé du bisulfate d'amine exempt de sulfate.

Nous trouvons sur les courbes de la figure 4 que pour transformer l'amine en bisulfate il faut que la concentration en acide sulfurique de la phase aqueuse soit au départ de 4,5 N.

Nous avons opéré ensuite comme pour le sulfate en agitant x ml de bisulfate et y ml d'eau pure. Nous avons fait les dosages sur des parties aliquotes après décantation, séparation des phases et filtration, et les calculs sont réunis dans le tableau suivant (tableau 5).

Tableau 5

V_a/V_o (a)	RHS M départ	$H_2SO_4 B_2$ aq (M)	R_2S eq (M)	RHS eq (M)	$H SO_4^-$	H^+	K'
10/50	0,090	0,070	0,021	0,045	0,070	0,140	$8,5 \times 10^{-2}$
20/50	0,090	0,063	0,028	0,035	0,045	0,085	$8,7 \times 10^{-2}$
25/25	0,090	0,058	0,032	0,026	0,032	0,032	5×10^{-2}

V_a = volume de la phase aqueuse.

V_o = volume de la phase organique.

La loi d'action de masses donne pour K' : $(7. 10^{-2}) \pm (2. 10^{-2})$ alors que nous avons trouvé précédemment : $(4. 10^{-2}) \pm (3. 10^{-2})$.

Nos résultats expérimentaux sont dispersés à ± 100 pour cent vraisemblablement du fait que nous n'avons pas tenu compte des coefficients d'activité.

B - EXTRACTION DU SULFATE DE METHYL DI-n-OCTYLAMINE

Au début de notre travail, nous ne disposions que de méthyl di-n-octylamine impure. Nous résumons ci-dessous les résultats obtenus lors de ces premiers essais.

Résultats

Dans une première série d'essais nous avons étudié l'influence de l'acidité sur l'extraction, en tentant de maintenir la force ionique constante. Il est difficile de maintenir la force ionique constante

car les divers acides sont plus ou moins extractibles par les amines. L'on opère avec des quantités totales constantes d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, en faisant varier leurs proportions afin de faire varier l'acidité ; mais il est impossible d'aller vers les fortes acidités.

Nous avons vu précédemment que nous avons finalement abandonné l'idée d'opérer à force ionique constante, les constantes apparentes variant peu en fonction de la force ionique.

Les résultats de ces essais dans un milieu suffisamment peu acide pour que la formation de H SO_4^- soit négligeable sont rassemblés dans le tableau 6.

Tableau 6

H_2SO_4 initial aq (M) (a)	Na_2SO_4 aq (M) (b)	R initiale Bz(M) (c)	H_2SO_4 Bz eq (M) (d)	R libre bz Eq (e)	R_2S Bz eq (M) (f)	R H S Bz eq (M) (g)
0,04	0,46	0,123	0,040	0,043	0,040	0
0,12	0,38	-	0,073	0	0,050	0,023
0,15	0,35	-	0,078	0	0,045	0,033
0,25	0,25	-	0,089	0	0,034	0,055

a) Concentration molaire de l'acide sulfurique de la phase aqueuse mise en contact avec le solvant.

b) Concentration molaire du sulfate de sodium de la phase aqueuse.

c) Concentration molaire de l'amine dans la phase benzénique.

d) Concentration molaire de l'acide sulfurique dans la phase benzénique à l'équilibre.

e) Concentration en molarité de l'amine libre dans la phase benzénique à l'équilibre.

f) Concentration en molarité du sulfate d'amine dans la phase benzénique à l'équilibre.

g) Concentration molaire du bisulfate dans la phase benzénique à l'équilibre.

Nous avons également effectué des essais en maintenant constante la concentration du sulfate de sodium, et en faisant varier l'acidité de la phase aqueuse mise en contact (tableau 7 et 8).

Tableau 7

H_2SO_4 initial aq (M)	Na_2SO_4 aq (M)	R (Bz) initiale (M)	H_2SO_4 Bz eq (M)	R libre Bz eq (M)	R_2S Bz eq (M)	RHS Bz eq (M)
0,0075	1	0,116	0,007	0,102	0,007	0
0,0275	1	-	0,027	0,062	0,027	0
0,095	1	-	0,065	0	0,051	0,014

Tableau 8

H_2SO_4 initial aq (M)	Na_2SO_4 aq (M)	R initiale Bz (M)	H_2SO_4 Bz eq (M)	R libre Bz eq (M)	R_2S Bz eq (M)	R H S Bz eq (M)
0,005	0,25	0,114	0,005	0,104	0,005	0
0,025	-	-	0,024	0,078	0,024	0
0,050	-	-	0,047	0,018	0,047	0
0,25	-	-	0,085	0	0,029	0,056
0,50	-	-	0,095	0	0,019	0,076
2,25	-	-	0,115	0	0	0,114
0,025	-	0,125	0,0235	0,078	0,0235	0
0,050	-	-	0,047	0,031	0,047	0
0,25	-	-	0,0875	0	0,037	0,050
1,0	-	-	0,126	0	0	0,125
2,0	-	-	0,125	0	0	0,125

Dans le tableau 9, les extractions sont faites en l'absence de sulfate de sodium dans la phase aqueuse, en faisant varier seulement la concentration de l'acide sulfurique.

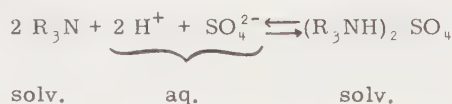
Tableau 9

H ₂ SO ₄ initial aq (M)	Na ₂ SO ₄ aq (M)	R initiale Bz (M)	H ₂ SO ₄ Bz eq (M)	R libre Bz eq (M)	R ₂ S Bz eq (M)	RHS Bz eq (M)
0,005	0	0,123	0,005	0,113	0,005	0
0,030	0	-	0,028	0,067	0,028	0
0,050	0	-	0,049	0,027	0,049	0
0,0625	0	-	0,0595	0,006	0,0595	0
0,25	0	-	0,089	0	0,089	0,055

1/ - Constante d'équilibre

a) *Extraction du sulfate d'amine :*

On a vu que la réaction est :



réaction à laquelle correspond la constante d'équilibre :

$$\frac{(\text{R}_3\text{N})^2 (\text{H}^+)^2 (\text{SO}_4^{2-})}{[(\text{R}_3\text{NH})_2 \text{ SO}_4]} = K$$

Nous avons réuni tous les cas où nous avons formation de sulfate d'amine dans le tableau 10, et nous avons calculé K d'après la relation précédente qui se ramène à :

$$\frac{(\text{amine libre})^2 (\text{H}^+)^2 (\text{SO}_4^{2-})}{\frac{\text{acidité extraite (N)}}{2}} = K$$

(voir calculs et dosages page 9).

Tableau 10

R ₃ N départ	Na ₂ SO ₄ aq. (M)	H ₂ SO ₄ aqueux N	pH aq. équilibre	H ₂ SO ₄ Bz (N)	R ₃ N libre	R ₂ S	K	H ⁺ aq. équilibre
0,114	0,25	0,01	4	0,01	0,104	0,005	10 ^{-8,3}	10 ⁻⁴
-	-	0,05	3,6	0,048	0,066	0,024	10 ^{-8,55}	2,5 . 10 ⁻⁴
-	-	0,10	2,6	0,094	0,020	0,047	10 ⁻⁸	2,5 . 10 ⁻³
0,125	-	0,05	3,7	0,047	0,078	0,024	10 ^{-8,6}	2 . 10 ⁻⁴
-	-	0,10	2,7	0,094	0,031	0,047	10 ⁻⁸	2 . 10 ⁻³
0,123	0,46	0,08	3,8	0,080	0,043	0,040	10 ^{-9,3}	1,6 . 10 ⁻⁴
0,116	1	0,015	4,2	0,014	0,102	0,007	10 ^{-8,2}	6,3 . 10 ⁻⁵
-	-	0,055	3,8	0,054	0,062	0,027	10 ^{-8,4}	1,6 . 10 ⁻⁴

Ces constantes sont pour une force ionique de 0,25 à 1 M en sulfate de sodium. Dans le cas des mesures en milieu d'acidité comprise entre 0,01 et 0,05, la constante est d'environ 10^{-8,4}. En milieu plus acide, elle se rapproche de 10⁻⁸, ceci peut être dû aux variations de la force ionique.

Nous avons également déterminé la constante de dissociation du sulfate d'amine en opérant suivant la technique décrite précédemment (voir page 14). Les résultats sont consignés dans le tableau suivant (tableau 11).

Tableau 11

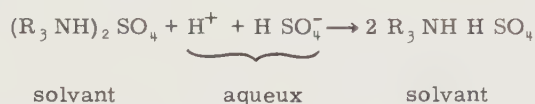
R ₂ S Bz départ (M)	Vo/Va (a)	R ₂ S Bz eq (M)	H ⁺ aq. eq	R libre eq (M)	K
0,485	20/20	0,475	$2,1 \times 10^{-2}$	0,021	$0,4 \times 10^{-8}$
0,0565	20/20	0,0502	9×10^{-3}	0,009	$0,5 \times 10^{-8}$
0,00565	20/20	0,0021	7×10^{-3}	0,007	$0,4 \times 10^{-8}$
0,00565	20/40	0,00085	$4,8 \times 10^{-3}$	0,0096	$0,6 \times 10^{-8}$

Vo indique le volume de la phase organique et
Va le volume de la phase aqueuse.

La moyenne pour K est $0,5 \cdot 10^{-8}$ ce qui donne $10^{-8,3}$ valeur voisine de celle trouvée précédemment. Nous voyons que nous pouvons appliquer la loi d'action de masses car K est alors sensiblement constant.

b) Extraction du bisulfate d'amine

Si nous avons de l'acide sulfurique en excès par rapport au sulfate d'amine nous avons vu que l'équilibre d'extraction est :



avec :

$$\frac{[(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4] (\text{H}^+) (\text{H SO}_4^-)}{(\text{R}_3\text{NH H SO}_4)^2} = K'$$

ou mieux :

$$\frac{(\text{R}_2\text{S}) (\text{H}^+) (\text{H SO}_4^-)}{(\text{R H S})^2} = K'$$

Il nous faut donc connaître H SO_4^- et H^+ . Les calculs sont ici un peu différents de ceux qui ont été effectués précédemment du fait de la présence de sulfate de sodium et de H SO_4^- qui, au pH où l'on travaille, 0,7 à 1,5, est en proportion importante.

L'acidité totale mise en jeu est égale à la somme des acidités des deux phases, c'est-à-dire : acidité extraite + acidité aqueuse à l'équilibre.

Mais $|\text{H}^+| + |\text{H SO}_4^-|$ représentent les deux acidités de l'acide sulfurique, c'est-à-dire l'acidité de la phase aqueuse à l'équilibre.

On a donc :

$$\text{acidité totale} = \text{acidité extraite} + |\text{H}^+| + |(\text{H SO}_4^-)|$$

Si l'on n'a pas ajouté de sulfate de sodium, on peut admettre :

$$|\text{H}^+| = |\text{H SO}_4^-| = \frac{\text{acidité aqueuse équilibre}}{2}$$

Comme presque tous nos essais sont effectués en présence de sulfate de sodium, nous déterminons $|\text{H}^+|$ avec le plus de précision possible au pH mètre et nous aurons :

$$|\text{H SO}_4^-| = \text{acidité aqueuse équilibre} - |\text{H}^+|$$

Nous avons réuni dans le tableau suivant toutes les mesures correspondant à la formation de sulfate et de bisulfate d'amine et nous avons essayé de déterminer la constante.

Tableau 12

R ₂ N Bz, M	Na ₂ SO ₄ aq. M	H ₂ SO ₄ aq. (N)	H ₂ SO ₄ Bz Equil (N)	H ₂ SO ₄ aq (N) Equil	pH	H ⁺	H SO ₄ ⁻ (.10 ⁺²)	R ₂ S (M)	RHS (M)	K
0,116	1	0,20	0,130	0,070	1,7	2.10 ⁻²	5	0,051	0,014	0,25
0,123	0,38	0,24	0,146	0,094	1,5	3.10 ⁻²	6,4	0,050	0,025	0,15
0,123	0,35	0,30	0,155	0,145	1,2	6.3.10 ⁻²	8,2	0,045	0,032	0,22
0,123	0	0,50	0,178	0,322	0,75	1,8.10 ⁻¹	14,2	0,034	0,055	0,27
0,114	0,25	0,50	0,170	0,330	0,9	1,3.10 ⁻¹	20	0,029	0,056	0,24
0,125	0,25	0,50	0,175	0,325	0,9	1,3.10 ⁻¹	19,5	0,037	0,050	0,38
0,123	0,25	0,50	0,178	0,322	0,9	1,3.10 ⁻¹	19,2	0,034	0,054	0,29
0,114	0,25	0,80	0,190	0,610	0,7	2.10 ⁻¹	41	0,076	0,076	0,27

$$K = 0,26 \pm 0,12$$

La dispersion est de ± 50 pour cent. La force ionique n'est pas constante et les mesures de pH inférieures à 1 sont difficiles et peu précises.

Nous voyons que la réaction : $R_2S + H^+ + H SO_4^- = 2 R H S$ est difficilement quantitative. Il faut un grand excès d'acide sulfurique pour transformer tout le sulfate d'amine en bisulfate.

C - EXTRACTIONS DES SULFATES D'AMINES VARIEES

Di-n-décylamine (D. D. A.)

Tri-n-décylamine (T. D. A.)

Méthyl di-n-décylamine (M. D. D. A.)

Nous avons vérifié que ces amines permettent l'extraction de l'acide sulfurique par une solution benzénique. Nous avons calculé les constantes d'équilibre et du même coup vérifié la formule déjà établie précédemment dans les cas de la T. O. A. et de la M. D. O. A.

Le benzène est peu utilisable du point de vue industriel à cause de sa toxicité. Nous avons essayé le "white spirit" comme solvant. Celui-ci ne présente aucun danger, mais avec ce solvant, les amines employées forment trois phases ou précipitent selon les cas. La seule constante que nous avons pu déterminer est celle correspondant à la tri-n-décylamine. Nous avons finalement choisi le tétrachlorure de carbone comme solvant. C'est un solvant beaucoup moins toxique que le benzène et de plus il est ininflammable.

L'extraction est un peu moins quantitative que dans le cas du benzène mais très acceptable. Les constantes ont été déterminées de la même manière que précédemment, les calculs et les dosages étant les mêmes.

Nous avons résumé tous les résultats dans le tableau suivant.

Tableau 13

AMINES	Propriétés de l'amine	Pureté de l'amine (b) en pourcentage	Constante du sulfate d'amine		
			Benzène	Whito-Spirit	Tétrachlorure de carbone
Méthyl di-n-octylamine M. D. O. A.	liquide D = 0,802 PM = 255	80	10 ^{-8,3}	3 phases	10 ^{-6,5}
Tri-n-octylamine T. O. A.	liquide D = 0,812 PM = 353	92	10 ^{-6,5}	3 phases	10 ^{-6,7}
Di-n-décylamine D. D. A.	solide PM = 297	80	10 ^{-11,4}	n'est pas soluble	10 ^{-10,5}
Méthyl di-n-décylamine M. D. D. A.	liquide D = 0,805 PM = 312	80	10 ^{-11,4}	3 phases	10 ^{-10,5}
Tri-n-décylamine T. D. A.	liquide D = 0,822 PM = 457	90	10 ^{-8,75}	10 ^{-5,7}	10 ^{-6,95}

a) D - densité de l'amine

PM = poids moléculaire

b) la pureté de l'amine est le pourcentage de produit neutralisé par HClO_4 , compté en amine, par rapport au poids de produit initial.

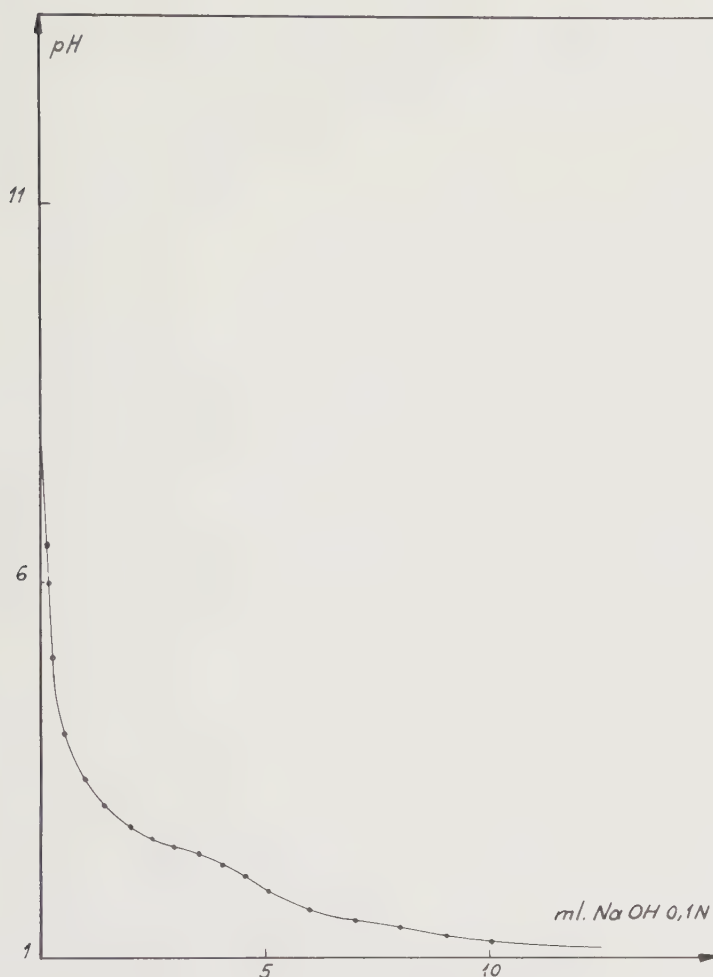


Figure 6 - Courbe de titrage de la tribenzylamine par l'acide perchlorique 0,1 N.

des proportions dosables. En effet, R_3NH^+ est un acide assez fort, son pK apparent dans nos conditions est 3,8, la base R_3N est donc très faible.

Sur ce tableau, nous pouvons voir que le sulfate de D, D, A. est le plus stable et le plus facile à former. Dans le cas des amines tertiaires symétriques (T. O. A. et T.D.A.) la stabilité est fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne.

L'amine tertiaire à deux chaînes longues et un méthyl (M.D.D.A.) donne un sulfate d'amine dont la stabilité est intermédiaire entre celle de l'amine secondaire et celle de l'amine tertiaire symétrique. La méthyl-di-n-octylamine (M.D.O.A.) que nous possédions ne semble pas suivre ces règles, la stabilité du sulfate est inférieure à celle du sulfate d'amine tertiaire symétrique (T. O. A.).

D - REACTIFS VARIES

Nous avons également essayé d'extraire l'acide sulfurique par la tribenzylamine. Cette amine a déjà été utilisée dans le cas d'extraction de métaux en solution chlorhydrique [20, 21]. Nous n'avons pas pu déterminer le titre exact de l'amine par les dosages en milieu hydroalcoolique, les paliers n'étaient pas nets et l'erreur était de l'ordre de 20 pour cent du fait de la faible basicité de l'amine (figure 6). Sans doute pour la même raison dans nos conditions opératoires (les mêmes que pour les amines précédentes) nous n'avons pas eu d'extraction d'acide sulfurique, du moins dans

CHAPITRE II

EXTRACTION DE L'URANIUM

I - ESSAIS QUALITATIFS

Nous avons d'abord recherché qualitativement les conditions d'une extraction possible. Pour cela, nous avons mis dans des tubes à essais 5 ml de méthyl-di-n-décylamine 0,125 M et 5 ml de phase aqueuse contenant 50 mg d'uranium et de l'acide sulfurique variant de 0 à 2 N. Après agitation et décantation, on observe la couleur des deux phases. Dans le milieu exempt d'acide sulfurique libre, il n'y a pas d'extraction, et par colorimétrie visuelle nous avons vu que l'acidité pour laquelle l'uranium était extrait en plus forte proportion correspond au tube où l'acidité de la phase aqueuse est 0,150 N. D'après les études précédentes si les extractions sont faites avec des volumes égaux des deux phases, cette acidité est celle qui est nécessaire pour que la méthyl-di-n-décylamine 0,125 M, soit entièrement sous forme de sulfate d'amine et uniquement sous cette forme.

II - EXTRACTION EN FONCTION DE L'ACIDITE

Nous avons repris quantitativement les essais précédents.

Réactifs :

1) Solution d'amine environ décimolaire dans le tétrachlorure de carbone (amine fournie par les Etablissements Serlabo).

L'amine est titrée par l'acide perchlorique par la méthode décrite précédemment. C'est une acidimétrie en milieu hydroalcoolique, les courbes sont tracées en suivant la réaction au pH mètre ce qui impose une certaine teneur en eau des solutions.

2) Solution d'acide sulfurique environ 2 N. C'est cette solution que l'on dilue pour obtenir les concentrations allant de 0,01 à 2 N.

3) Solution de soude 1 N. Cette solution sera ensuite diluée suivant la concentration désirée.

4) Rouge de méthyle à 0,1 pour cent dans l'alcool.

5) Solution d'oxalate d'ammonium à 5 pour cent dans l'eau.

6) Carbonate de sodium 0,5 M.

7) Chlorure de baryum à 5 pour cent dans l'eau.

8) Solution de sulfate d'uranyle à 179 mg d'uranium par ml et de pH 3,0.

Mode opératoire :

Nous avons agité 20 ml de méthyl-di-n-décylamine (M. D. D. A.) 0,103 M et 20 ml de solution aqueuse contenant 179 mg d'uranium sous forme de sulfate d'uranyle et de l'acide sulfurique en quantités variables. L'agitation a duré 15 minutes, temps au bout duquel l'équilibre est atteint. Après séparation des phases nous avons dosé l'uranium et l'acidité dans la phase aqueuse. Par différence, nous avons les teneurs de ces éléments dans le solvant. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant (tableau 14).

Tableau 14

	H_2SO_4 départ (M)	H_2SO_4 aq. éq. (c) (M)	H_2SO_4 solv. éq. (M)	U aq. éq. (a) mg	U solv. éq. (b)		$\alpha \frac{o}{a}$
					mg	M	
1	0,002	2×10^{-5}	0,002	174	5	0,001	0,03
2	0,031	$0,5 \times 10^{-3}$	0,030	106	73	0,0153	0,68
3	0,061	0,009	0,052	58	121	0,0254	2,08
4	0,132	0,074	0,058	59	120	0,0252	2,03
5	0,264	0,198	0,066	63	116	0,0243	1,84
6	0,396	0,320	0,076	70	109	0,0229	1,56
7	0,528	0,440	0,088	77	102	0,0214	1,32
8	1,000	0,898	0,102	96	83	0,0174	0,86

a) les nombres représentent la quantité totale d'uranium dans la phase aqueuse (20 ml) à l'équilibre.

b) quantité totale d'uranium dans le solvant (20 ml) à l'équilibre.

c) éq. = équilibre aq. = aqueux.

Nous avons tracé la courbe (figure 7) représentant la quantité d'uranium dans le solvant en fonction

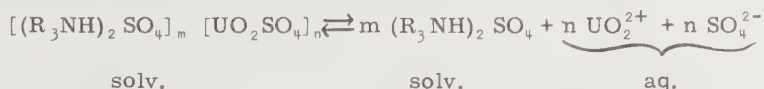


Figure 7 - Extraction de l'uranium en fonction de l'acidité dans le solvant à l'équilibre.

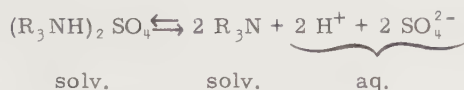
de l'acidité dans le solvant à l'équilibre. Les acidités correspondant à la formation de sulfate d'amine et de bisulfate d'amine sont indiquées sur la figure. Le maximum d'extraction a eu lieu pour l'essai n° 3 et nous voyons sur la courbe que pour cet essai la quantité d'acide sulfurique dans le solvant correspond à la quantité exactement nécessaire pour former le sulfate d'amine.

III - DETERMINATION DE LA FORMULE DU COMPLEXE

Nous pouvons écrire les équilibres suivants où R_3N représente une amine tertiaire :



Par ailleurs, nous avons :



Ce dernier équilibre a déjà été étudié précédemment.

Nous avons préparé des solutions de sulfate d'amine exemptes de bisulfate et d'amine libre, et des solutions de sulfate d'uranyle aussi neutres que possible, de sorte que l'acidité soit négligeable (pH 3). Afin de déterminer approximativement la quantité maximum d'uranium extraite, nous avons opéré en mettant en contact le sulfate de l'amine et des quantités croissantes d'uranium.

1/ - Conditions opératoires

Le sulfate d'amine préparé en calculant la quantité d'acide sulfurique nécessaire au moyen de la constante déterminée dans la première partie est du sulfate de trioctylamine (T. O. A.) 0,053 M. Nous avons vérifié ensuite l'absence de bisulfate d'amine et d'amine libre en titrant l'acide dans la phase solvant. L'extraction est effectuée en mettant en contact 20 ml de cette solution de sulfate d'amine et 20 ml de solution aqueuse de sel d'uranyle de concentrations variables suivant les essais. L'agitation dure 15 minutes.

2/ - Résultats

Tableau 15

H_2SO_4 aq. équilibre	R_2S solvant éq. (M) (a)	U total solvant éq. mg	U total aq. équil. mg	U total solv. éq. M	$\frac{R_2S \text{ solv. (M)}}{U \text{ solv. (M)}}$
0,015	0,038	18	< 0,500	0,0035	10,8
0,014	0,039	37	< 0,500	0,0073	5,3
0,013	0,040	91	1	0,0191	2,1
0,012	0,041	98	12	0,0205	2
0,010	0,043	99	30	0,0208	2,06
0,009	0,044	108	39	0,0226	1,95
0,008	0,045	110	56	0,0231	1,95
0,007	0,046	114	70	0,0239	1,95

a) R_2S est une notation simplifiée pour le sulfate d'amine où R représente une molécule d'acide sulfurique.

Nous voyons que le maximum d'extraction a lieu pour un rapport $\frac{R_2S}{U} \simeq 2$, ceci pour la trioctylamine.

Nous avons ensuite déterminé ce rapport pour toutes les amines que nous possédions. Pour cela, nous avons ajouté un excès d'uranium (calculé d'après les résultats avec la T. O. A.) à une quantité donnée de sulfate d'amine et dosé l'uranium restant en phase aqueuse.

Nous avons réuni les résultats dans le tableau suivant (tableau 16).

Tableau 16

Amines	R ₂ S total (M)	H ₂ SO ₄ aq. éq. (M)	R ₂ S solv éq. (M)	U total mg	U aq. éq. mg	U solv. éq. (M)	R ₂ S solv éq (M) U solv. éq (M)
T. O. A. tri- octylamine	0,053 0,053	0,008 0,005	0,045 0,048	146 182	38 70	0,0225 0,0235	2,00 2,04
M. D. O. A. méthyldi- octylamine	0,027	0,005	0,022	182	130	0,011	2,00
D. D. A. di- décylamine	0,050 0,050	0,003 0,004	0,047 0,046	182 364	87 259	0,020 0,0227	2,35 2,02
M. D. D. A. méthyldi- décylamine	0,065	0,005	0,060	182	42	0,029	2,06
T. D. A. tri- décylamine	0,053	0,009	0,044	182	76	0,022	2,00

Pour toutes les amines étudiées nous avons $\frac{R_2S}{U} \simeq 2$.

Afin de contrôler ces résultats, nous avons également analysé le complexe formé avec la T. D. A. 0,1 M. Nous avons obtenu les résultats suivants :

R ₂ S	U	SO ₄ ²⁻ total
0,049 M	0,025 M	0,074

Ceci nous montre que nous avons une molécule d'uranium et 3 molécules de sulfate total pour 2 molécules de sulfate d'amine. Comme nous avons, 1 molécule de sulfate dans le sulfate d'amine, nous pouvons admettre que l'uranium est extrait sous la forme de combinaison de sulfate d'uranyle avec le sulfate d'amine, dans un complexe dont la formule peut s'écrire :



IV - DOSAGES

Pour déterminer la formule nous avons été amené à effectuer les dosages suivants :

- A) Dosage de l'uranium en phase aqueuse.
- B) Dosage de l'acidité dans la phase aqueuse.
- C) Dosage du sulfate total et de l'uranium dans la phase solvant.

A - DOSAGE DE L'URANIUM -

Nous partons d'une quantité d'uranium connue avec précision et nous dosons l'uranium restant dans la phase aqueuse. Par différence nous aurons la teneur en uranium de la phase solvant. Pour cela, nous opérons par colorimétrie au moyen du thiocyanate pour les teneurs inférieures à 2 mg/ml et par gravimétrie pour les teneurs supérieures à 2 mg/ml.

1/ - Colorimétrie

A une quantité comprise entre 200 et 800 microgrammes, on ajoute :

- 2 ml de chlorure stanneux à 10 pour cent normal en acide chlorhydrique.
- 7 ml de thiocyanate d'ammonium à 50 pour cent.

Compléter à 25 ml avec de l'alcool et effectuer la colorimétrie à 370 millimicrons. (Les mesures ont été faites au moyen du spectrophotomètre Jobin et Yvon). Ces dosages offrent une dispersion maximale de 5 pour cent autour de la moyenne.

2/ - Gravimétrie

La solution ne contenant que de l'acide sulfurique, de l'eau et du sulfate d'uranyle, on prélève 10 à 15 ml que l'on évapore au bain de sable puis que l'on calcine au four électrique à 950-1 000°. On obtient U_3O_8 que l'on pèse. La dispersion des dosages est de 1 pour cent.

B - DOSAGE DE L'ACIDITE DANS LA PHASE AQUEUSE -

Principe :

Nous ne pouvons pas doser directement l'acidité d'une solution de sulfate d'uranyle par la soude car l'hydroxyde d'uranium précipite. En ajoutant de l'oxalate d'ammonium en excès, on complexe UO_2^{2+} et l'hydroxyde ne précipite plus qu'en milieu très fortement alcalin, pH 12 à 13. Le titrage devient alors possible en s'arrêtant vers pH 7 [17] en employant le rouge de méthyle comme indicateur (figure 8).

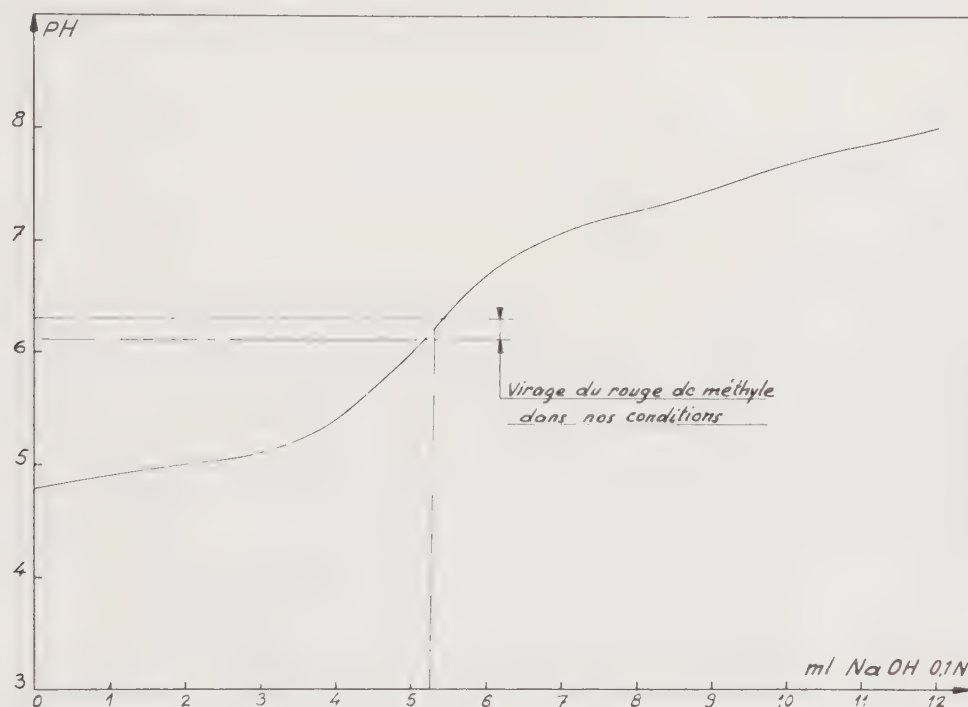


Figure 8 - Titrage de l'acidité libre d'une solution de sulfate d'uranyle en présence d'oxalate d'ammonium.

Mode opératoire :

A 10 ml de solution aqueuse, on ajoute 5 ml d'oxalate d'ammonium à 5 pour cent, 6 à 8 gouttes de rouge de méthyle et on titre par de la soude 0,05 à 0,1 N. La dispersion des résultats autour de la moyenne est de 2 pour cent.

C - DOSAGE DU SULFATE ET DE L'URANIUM DANS LA PHASE SOLVANT -

Principe :

Après avoir fait repasser l'uranium et l'acide sulfurique en phase aqueuse on dose l'uranium par colorimétrie et le sulfate par précipitation du sulfate de baryum.

Mode opératoire :

A 20 ml de solvant contenant le complexe, on ajoute 20 ml de carbonate de sodium 0,5 M. On agite 15 minutes, laisse décanter et sépare les phases. Dans la phase solvant on fait un dosage d'amine pour vérifier que la réextraction est complète (acidimétrie au pH-mètre en milieu hydroalcoolique par l'acide perchlorique, voir page 9). La phase aqueuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique, amenée à un volume connu et le sulfate est dosé sur une partie aliquote par précipitation du sulfate de baryum selon la méthode classique [18]. L'uranium est dosé par colorimétrie comme il a été vu précédemment.

V - CONSTANCE DE L'EQUILIBRE

Nous avons les équilibres :

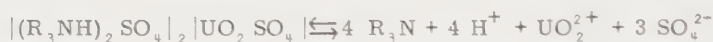


K'' étant la constante de dissociation.

et :



d'où aussi :



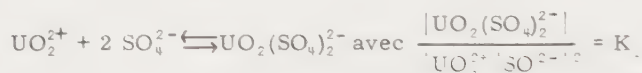
avec :

$$\frac{(R_3N)^4 (H^+)^4 (UO_2^{2+}) (SO_4^{2-})^3}{C} = K'$$

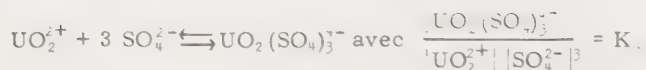
en appelant C le composé $|(R_3NH)_2 SO_4|_2 |UO_2 SO_4|$

$$\text{De plus } K'' = \frac{K'}{K^2}$$

Dans la formule figure (UO_2^{2+}) et nous dosons U (VI) total. Il faut donc que nous calculions la concentration de UO_2^{2+} en phase aqueuse à partir des résultats du dosage de l'uranium total. On sait que l'uranium peut exister sous différentes formes en solution aqueuse.



et :



Arhland [19] a déterminé ces constantes et donne $K_1 = 56 \pm 6$, $K_2 = 450 \pm 50$ et $K_3 = 2500 \pm 1000$, ceci pour une force ionique de 1,0 à 20°. En supposant que ces constantes K_1 , K_2 et K_3 soient valables en première approximation dans notre cas, on peut faire les calculs suivants :

Partant de valeurs données de $|SO_4^{2-}|$ libre on peut calculer les proportions d'uranium sous ses différentes formes : UO_2^{2+} , $UO_2 SO_4$, $UO_2 (SO_4)_2^{2-}$, $UO_2 (SO_4)_3^{4-}$, puis la quantité de sulfate total correspondant qui nous est aisément accessible à partir des dosages effectués dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Nous avons :

$$\begin{aligned} (U \text{ total}) &= (UO_2^{2+}) + (UO_2 SO_4) + (UO_2 (SO_4)_2^{2-}) + (UO_2 (SO_4)_3^{4-}) \\ &= (UO_2^{2+}) [1 + 56 (SO_4^{2-}) + 450 (SO_4^{2-})^2 + 2500 (SO_4^{2-})^3] \end{aligned}$$

Ici, nous avons des solutions contenant du sulfate d'uranyle et du sulfate de sodium. Le pH est de 3 H^+ SO_4^{2-} n'existe pratiquement plus et U (VI) n'est pas encore sous forme d'ions basiques dans ces conditions.

Nous avons rassemblé ces résultats dans le tableau suivant (tableau 17).

Tableau 17

SO_4^{2-} libre (M)	UO_2^{2+} en pourcentage	UO_2SO_4 en pourcentage	$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ en pourcentage	$\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ en pourcentage	SO_4^{2-} total (M)
0,001	95	5	-	-	0,001 + 0,05 (U) (a)
0,005	80	20	-	-	0,005 + 0,2 (U)
0,010	62	35	3	-	0,01 + 0,4 (U)
0,02	43	48	8	1	0,02 + 0,67 (U)
0,05	20	56	22	2	0,05 + 1,06 (U)
0,10	7	39	31	23	0,10 + 1,7 (U)
0,20	2	22	36	40	0,20 + 2,1 (U)
0,25	1,2	17	34	48	0,25 + 2,3 (U)
0,50	0,2	6	25	69	0,50 + 2,6 (U)
0,75	0,08	3	19	78	0,75 + 2,75 (U)
1,00	0,03	2	15	83	1,00 + 2,8 (U)
1,25	0,02	1	12	87	1,25 + 2,9 (U)
1,50	0,01	1	10	89	1,50 + 2,9 (U)

(a) U représente la concentration totale en uranium de la solution.

On voit sur ce tableau que deux cas sont particulièrement simples :

- 1) lorsque (SO_4^{2-}) est inférieur à 0,005 M, l'uranium existe sous une seule forme UO_2^{2+} .
- 2) lorsqu'il y a un excès de sulfate suffisant, (SO_4^{2-}) libre peut être pris égal à (SO_4^{2-}) total.

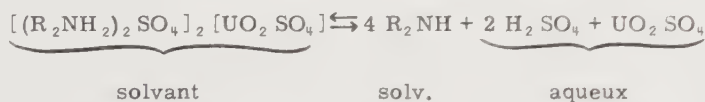
Calcul de la constante :

Nous avons calculé la constante du complexe formé avec le sulfate d'uranyle et le sulfate de di-n-décylamine. Nous nous sommes placés dans les conditions simples suivantes.

Ayant préparé du complexe $[(\text{R}_2\text{NH}_2)_2\text{SO}_4]_2[\text{UO}_2\text{SO}_4]$ dans du tétrachlorure de carbone, nous l'agitions avec un égal volume de solution aqueuse de sulfate de sodium dont la concentration varie de 0,1 à 1,5 M. L'erreur sur la concentration de SO_4^{2-} libre sera ainsi moins importante.

Nous pouvons déterminer :

U aqueux, U extrait, H^+ aqueux et dans les conditions présentes considérant les équilibres précédents nous pouvons en déduire, en tenant compte de la présence de sulfate de sodium et en nous référant à l'équilibre général :



que deux molécules d'acide sulfurique correspondent à quatre molécules d'amine pour la décomposition d'une molécule de complexe.

Nous aurons donc :

$$(\text{R}_2\text{NH}) = \text{acidité aqueuse en normalité à l'équilibre.}$$

et aussi :

$$\text{acidité aqueuse en normalité à l'équilibre} = (\text{H}^+) + (\text{H SO}_4^-).$$

Comme nous avons du sulfate de sodium, si nous faisons le bilan du sulfate nous obtenons :

$$\text{sulfate total aqueux à l'équilibre} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{UO}_2\text{SO}_4 \text{ et le sulfate libre : } \text{SO}_4^{2-} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \frac{\text{H}}{2} + \text{UO}_2^{2+}$$

Les mesures de pH indiqueront H^+ . Nous admettrons $(\text{SO}_4^{2-}) = \text{Na}_2\text{SO}_4$. L'erreur sera très faible, les concentrations de H^+ et UO_2^{2+} étant très petites par rapport à Na_2SO_4 (inférieures à 2/100). UO_2^{2+} sera donné par le tableau 17. Nous aurons seulement à doser l'acidité de la phase aqueuse à l'équilibre (méthode décrite page 27), et l'uranium total de la phase aqueuse.

Nous avons calculé K' et groupé les résultats dans le tableau suivant (tableau 18).

Tableau 18

Na ₂ SO ₄ (M)	C total (a) dep (M)	H ⁺ aq. (b) éq. (c)	UO ₂ ²⁺ aq. éq. M	R ₂ NH solv (d) éq. (M)	C solv. éq. (M)	SO ₄ ²⁻ libre aq. éq. (M)	U total aq. éq. M	K'
0,10	0,026	0,0040	3,3 x 10 ⁻⁴	0,016	0,0213	0,102	0,0047	0,26.10 ⁻²¹
0,25	-	0,0032	5,2 x 10 ⁻⁴	0,018	0,0208	0,252	0,0052	0,44.10 ⁻²¹
0,50	-	0,0025	1,2 x 10 ⁻³	0,019	0,0202	0,501	0,0058	0,32.10 ⁻²¹
0,75	-	0,0020	0,5 x 10 ⁻³	0,0195	0,0196	0,751	0,0064	0,25.10 ⁻²¹
1,00	-	0,0018	0,2 x 10 ⁻³	0,0205	0,0192	1,001	0,0068	0,17.10 ⁻²¹
1,25	-	0,0016	0,15 x 10 ⁻³	0,021	0,0185	1,251	0,0075	0,20.10 ⁻²¹
1,50	-	0,0016	0,8 x 10 ⁻³	0,0215	0,0180	1,501	0,0080	0,20.10 ⁻²¹

a) C représente le complexe sulfate d'amine-sulfate d'uranyle.;

b) aq. = aqueux ;

c) éq. = équilibre ;

d) solv. = solvant.

Ce qui donne pour K' : $(3 \pm 1) 10^{-22}$ et pour K'' : $(3 \pm 1) 10^{-2}$.

Les résultats expérimentaux sont dispersés à ± 35 pour cent. Nous avons travaillé à une température pratiquement constante 19 ± 1 , mais nous n'avons pu travailler à force ionique constante.

VI - UTILISATION D'AMINES VARIEES

Nous avons également calculé les constantes de dissociation des complexes formés avec le sulfate d'uranyle et les sulfates de trioctylamine, tridécyamine et méthylidécyamine.

Nous avons agité le complexe $[(R_1NH)_2 SO_4]_2 [UO_2 SO_4]$ avec un égal volume d'une solution aqueuse de sulfate de sodium dont la concentration varie de 0,1 à 1,5 M. Nous avons effectué les dosages d'après les méthodes décrites précédemment et calculé UO₂²⁺ d'où nous avons déduit les constantes

Les résultats sont réunis dans les tableaux suivants :

Tableau 19

METHYLDIDECYLAMINE C = 0,025 M

Na ₂ SO ₄ (M)	C solv. eq. (M)	R ₂ N libre solv éq. (M)	U total aq. éq. (M)	UO ₂ ²⁺ aq. éq. (M)	SO ₄ ²⁻ libre aq. éq. (M)	H ⁺ aq. éq.	K'
0,01	0,0227	0,0140	0,0023	1,5.10 ⁻³	0,015	0,0080	0,3.10 ⁻²²
0,05	0,0229	0,0147	0,0021	0,4.10 ⁻³	0,053	0,0060	1,5.10 ⁻²²
0,10	0,0228	0,0150	0,0022	0,15.10 ⁻³	0,102	0,0045	1,4.10 ⁻²²
0,25	0,0226	0,0161	0,0024	0,3.10 ⁻⁴	0,25	0,0032	1,4.10 ⁻²²
0,50	0,0221	0,0179	0,0029	0,5.10 ⁻⁵	0,50	0,0025	1,25.10 ⁻²²
0,75	0,0219	0,0187	0,0031	0,25.10 ⁻⁶	0,75	0,0022	1,25.10 ⁻²²
1,00	0,0217	0,0196	0,0033	0,1.10 ⁻⁶	1,00	0,0020	1,1.10 ⁻²²
1,50	0,0214	0,0208	0,0036	0,35.10 ⁻⁶	1,50	0,0018	1,1.10 ⁻²²

Ce qui donne pour K' : $(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-22}$ et K'' = $(8 \pm 0,5) 10^{-2}$.

Tableau 20

TRIDECYLAMINE C = 0,024 M

Na ₂ SO ₄ (M)	C solv. éq. (M)	U total aq éq. (M)	UO ₂ ²⁺ aq. éq. (M)	R ₃ N solv. éq. (M)	H ⁺ aq. éq.	SO ₄ ²⁻ libre aq. éq.	K'
0,01	0,0215	0,00247	1,5. 10 ⁻⁵	0,0130	0,0080	0,015	0,3. 10 ⁻²²
0,05	0,0216	0,00241	0,5. 10 ⁻⁵	0,0139	0,0068	0,054	2,8. 10 ⁻²²
0,10	0,0213	0,00273	0,2. 10 ⁻⁵	0,0154	0,0055	0,103	4,7. 10 ⁻²²
0,25	0,0210	0,00306	0,4. 10 ⁻⁵	0,0168	0,0040	0,25	6,2. 10 ⁻²²
0,50	0,0201	0,00386	0,8. 10 ⁻⁵	0,0197	0,0032	0,50	8,4. 10 ⁻²²
0,75	0,0198	0,00418	0,3. 10 ⁻⁵	0,0212	0,0030	0,75	7,1. 10 ⁻²²
1,00	0,0197	0,00426	0,1. 10 ⁻⁵	0,0218	0,0025	1,00	4,6. 10 ⁻²²
1,50	0,0196	0,00441	0,4. 10 ⁻⁶	0,0224	0,0025	1,50	7. 10 ⁻²²

$$K' = (6,5 \pm 2) \cdot 10^{-22} \text{ et } K'' = (6,5 \pm 2) \cdot 10^{-8}.$$

Tableau 21

TRI-N-OCTYLAMINE C = 0,018 M

Na ₂ SO ₄	C solv. éq. (M)	U total aq éq. (M)	UO ₂ ²⁺ aq. éq. (M)	H ⁺ aq. éq.	R ₃ N solv. éq. (M)	SO ₄ ²⁻ libre aq. éq.	K'
0,01	0,0152	0,0028	1,8. 10 ⁻⁵	0,0080	0,0106	0,015	0,2. 10 ⁻²²
0,05	0,0151	0,0029	0,6. 10 ⁻⁵	0,0065	0,0112	0,054	1,5. 10 ⁻²²
0,10	0,0150	0,0030	0,2. 10 ⁻⁵	0,0050	0,0118	0,103	1,6. 10 ⁻²²
0,25	0,0146	0,0034	0,5. 10 ⁻⁵	0,0032	0,0134	0,25	1,7. 10 ⁻²²
0,50	0,0138	0,0042	0,8. 10 ⁻⁵	0,0028	0,0165	0,50	2,8. 10 ⁻²²
0,75	0,0136	0,0044	0,3. 10 ⁻⁵	0,0025	0,0173	0,75	3,0. 10 ⁻²²
1,00	0,0134	0,0046	0,1. 10 ⁻⁵	0,0022	0,0181	1,00	2,0. 10 ⁻²²
1,50	0,0132	0,0048	0,5. 10 ⁻⁶	0,0020	0,0190	1,50	2,7. 10 ⁻²²

Nous obtenons pour K' : $(2,5 \pm 1) \cdot 10^{-22}$ et K'' $(6 \pm 2,5) 10^{-9}$.

Toutes ces constantes sont des constantes apparentes car nous n'avons pu opérer à force ionique constante, et nous n'avons pu tenir compte des coefficients d'activité.

En nous reportant aux valeurs de K' et K'' pour toutes les amines étudiées, nous voyons que dans les mêmes conditions opératoires, l'extraction de l'uranium par les amines tertiaires a lieu avec un meilleur rendement que dans le cas des amines secondaires.

Le rendement de l'extraction de l'uranium est aussi fonction de la longueur de la chaîne et de la symétrie de l'amine, les amines symétriques à plus longues chaînes étant les meilleures. Parmi les amines étudiées, la tri-n-octylamine et la tri-n-décylamine sont celles qui conviennent le mieux pour l'extraction de l'uranium.

VII - EXTRACTION DE TRACES D'URANIUM

L'un des buts de cette étude était l'extraction de traces d'uranium des solutions aqueuses de sulfates. Les constantes précédemment déterminées nous permettent-elles de prévoir les conditions d'une extraction suffisamment quantitative ? En particulier, les équilibres sont-ils dans ce cas réalisés suffisamment rapidement ? C'est ce que nous avons essayé de vérifier sur quelques exemples.

Nous avons choisi les teneurs de l'ordre de :

- 1 mg dans 10 ml ;
- 1 µg dans 10 ml.

1/ - En l'absence de sulfate de sodium

Nous avons donc la relation :

$$\frac{(R_2NH)^4 (H^+)^4 (SO_4^{2-})^3 (UO_2^{2+})}{C} = K'$$

d'où :

$$\frac{C}{(UO_2^{2+})} = \frac{(R_2NH)^4 (H^+)^4 (SO_4^{2-})^3}{K'}$$

C représentant l'uranium dans le solvant.

Le coefficient de partage de l'uranium entre le solvant et l'eau est donné dans le cas de volumes égaux d'eau et de solvant par : $\frac{C}{U \text{ total aqueux}}$. Le tableau 17 nous donne la proportion de (UO_2^{2+}) en fonction de la quantité de (SO_4^{2-}) libre. Nous pouvons donc passer facilement de (UO_2^{2+}) à U total.

Dans la relation précédente seul K' est connu. Nous allons nous placer dans des conditions, telles que toute l'amine soit sous forme de sulfate, et nous admettrons : $(R_2NH) = 10^{-3}$ M. Nous prendrons pour faire les calculs un cas précis : $\frac{C}{(UO_2^{2+})} = 200$, ce qui nous le verrons plus loin représente une extraction déjà très quantitative.

Nous ne pouvons résoudre le problème directement lorsqu'il y a $(H SO_4^-)$ en quantités notables. Nous ne disposons pas en effet d'une relation simple valable entre les grandeurs (H^+) , $(H SO_4^-)$, et (SO_4^{2-}) , mais d'un tableau [16, table 1].

Par tâtonnements, nous pouvons trouver des valeurs qui satisfont à toutes nos relations, y compris les valeurs correspondantes de (H^+) , $(H SO_4^-)$ et (SO_4^{2-}) . Le tâtonnement peut être facilité en supposant d'abord $(SO_4^{2-}) = \frac{(H^+)}{2}$ (absence de $H SO_4^-$).

La relation devient alors :

$$\frac{C}{(UO_2^{2+})} = \frac{(10^{-3})^4 (H^+)^4 \left[\frac{(H^+)}{2} \right]^3}{0,3 \times 10^{-21}}$$

Dans ces conditions, nous trouvons $(H^+) = 0,125$ N ce qui correspond à un pH de 0,90 et sur le tableau 16, table 1, nous voyons que $(SO_4^{2-}) = 0,03$ M. La quantité de (UO_2^{2+}) représente 40 pour cent de l'uranium total pour cette teneur en sulfate.

$$\frac{C}{U \text{ total aqueux}} = \frac{C}{\frac{(UO_2^{2+}) \cdot 100}{40}} = \frac{(10^{-3})^4 (1,25 \cdot 10^{-1})^4 (3 \cdot 10^{-2})^3}{0,3 \cdot 10^{-21}} \cdot \frac{4}{10} \simeq 9$$

C'est-à-dire que l'extraction se fera avec un tendement de 90 pour cent.

2/ - En présence de sulfate de sodium

Nous supposons une concentration de sulfate de sodium 0,1 M et $(R_2NH) = 10^{-3}$ M.

Lorsque $(SO_4^{2-} \text{ libre}) = 0,1$ M, (UO_2^{2+}) est égal à environ 10 pour cent de l'uranium total en phase aqueuse. Nous admettrons là encore $\frac{C}{UO_2^{2+}} = 200$ et nous calculerons (H^+) .

Nous obtenons $(H^+) = 8,8 \cdot 10^{-2}$ ce qui correspond à un pH de 1,0 et $\frac{C}{U \text{ total aqueux}} = \frac{C}{10 UO_2^{2+}} = 20$. Le rendement de l'extraction est alors de 95 pour cent.

3/ - Vérification expérimentale

Nous allons nous placer successivement dans les deux cas précédents avec des concentrations d'uranium allant de 1 µg à 1 mg.

Mode opératoire :

Nous avons agité pendant 15 minutes, 10 ml de sulfate de di-n-décylamine, 0,045 M avec des solu-

tions aqueuses (10 ml) dont la concentration de SO_4^{2-} et de H^+ est celle calculée précédemment et contenant l'uranium sous forme de sulfate d'uranyle. Après décantation, on filtre, on concentre la phase aqueuse à 5 ml et on dose l'uranium par fluorimétrie.

Résultats :

Sans Na_2SO_4				Avec Na_2SO_4			
U aq. départ (microg.)	U aq. équil. (microg.)	Rendement		U aq. départ (microg.)	U aq. équil. (microg.)	Rendement	
		(a)	(b)			(a)	(b)
1	< 0,05	90	95	4	< 0,05	95	98
10	< 0,05	-	99	100	< 0,2	-	99
100	0,1	-	99	1000	1	-	99
1000	1	-	99				

(a) = pourcentage calculé ; (b) = pourcentage obtenu.

Les extractions se font avec un rendement égal à celui que nous avons calculé dans ces conditions, la dispersion étant due probablement à la précision des dosages.

Fluorimétrie de l'uranium : [22 a et b]

On mesure la fluorescence de l'uranium dissout dans un mélange (10 pour cent de Na F, 90 pour cent de Na_2CO_3) fondu. L'excitation des sels d'uranyle est obtenue au moyen d'une lampe à vapeur de mercure et le faisceau ultra-violet est concentré sur la nacelle contenant le flux par une optique en quartz et filtré par un verre de Wood.

On peut détecter des quantités d'uranium de l'ordre de 10^{-10} g. Pour les teneurs supérieures à 10^{-9} g, la précision est de ± 5 à 7 pour cent. Les dosages de l'uranium par fluorimétrie ont été faits au COMMISSARIAT à L'ENERGIE ATOMIQUE avec un fluorimètre fabriqué au C. E. A.

4/ - Conclusion :

Les équilibres précédents et les constantes d'équilibre précédemment établis permettent donc de prévoir quantitativement l'extraction de l'uranium même à l'état de traces très faibles.

VIII - AUTRES ESSAIS

Nous avons vu précédemment (page 21) que l'extraction de l'acide sulfurique par la tribenzylamine était négligeable. L'extraction de l'uranium s'est révélée aussi nulle de pH 0 à 6.

Nous avons essayé, aussi sans succès, d'extraire l'uranium de ses solutions sulfuriques par la tri-n-butylamine.

Avec l'iodure de tétrabutylammonium il n'y a pas non plus extraction. Les sels de pyridinium, le bromure de cétalpyridinium et le chlorure de laurylpyridinium se sont également révélés inefficaces. De plus, ces trois derniers produits ont un coefficient de partage entre la phase organique et la phase aqueuse qui n'est pas négligeable, et les pertes de produit sont assez importantes.

IX - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

1/ - Amine. Sulfate et bisulfate d'amine :

Nous avons tenté d'utiliser des mesures spectrophotométriques soit pour étudier les équilibres, soit encore pour effectuer des dosages.

En ce qui concerne l'amine, le sulfate et le bisulfate d'amine, les courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde sont très voisines et ne permettent pas de différencier les composés. Nous avons tracé les courbes d'absorption correspondant à la di-n-décylamine 0,1 M (figure 9). Toutes les amines étudiées donnent des courbes semblables. L'appareil utilisé a été le spectrophotomètre Jobin et Yvon.

2/ - Complexe sulfate d'amine - sulfate d'uranyle :

Nous avons également tracé le spectre du complexe du sulfate de di-n-décylamine - sulfate d'uranyle (figure 10). Il est très différent de celui de l'amine et du sulfate d'amine correspondant, par son absorption dans le visible.

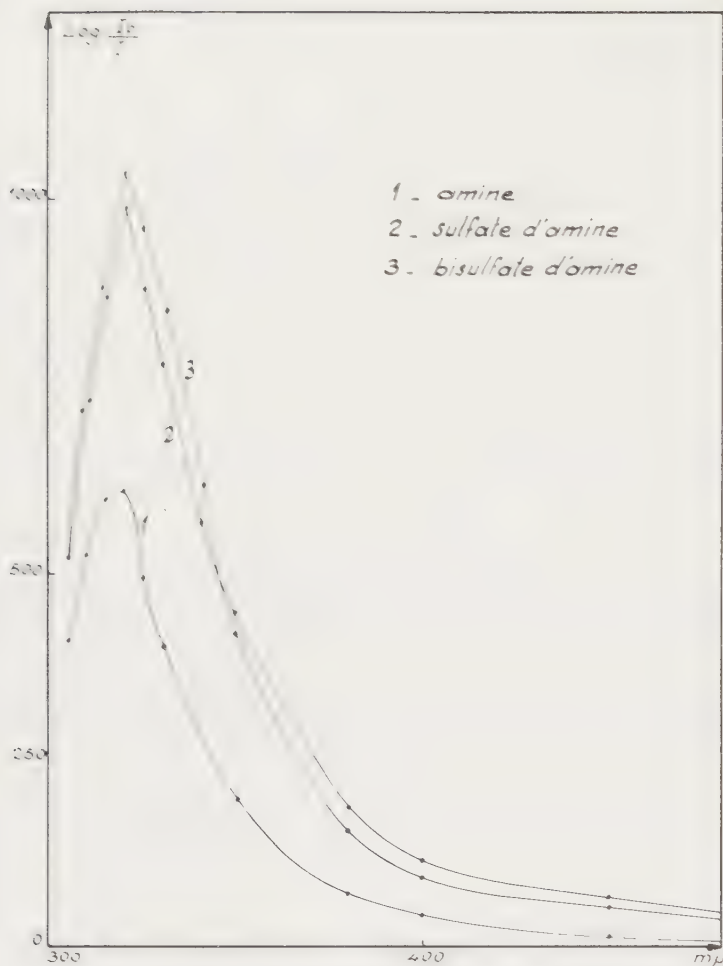


Figure 9 - Spectres d'absorption de l'amine, du sulfate et du bisulfate d'amine.

Résultats :

Nous obtenons une droite avec une dispersion de ± 3 pour cent. Nous pouvons considérer que la loi de Beer est suivie. Ceci prouve qu'il n'y a pas d'association entre les molécules, le complexe n'est pas polymérisé dans ces conditions. Mais le coefficient d'extinction moléculaire est trop faible : $\epsilon = 17$, pour que nous puissions envisager de doser l'uranium dans la phase solvant par cette méthode.

Nous avons essayé de vérifier la loi de Beer dans un double but :

1) en vue d'un dosage .

2) afin de voir si l'augmentation de la concentration n'entraîne pas une condensation du composé comme il a déjà été signalé pour des composés analogues.

Mode opératoire :

Le complexe exempt d'amine libre et de sulfate d'amine, de concentration 0,0285 M a été dilué dans du tétrachlorure de carbone. Les dilutions étaient : 1/9 ; 2/8 ; 3/7 ... 9/10 ; 10/0. Nous avons suivi les spectres d'absorption (cuve de 1 cm) au spectrophotomètre Jobin Yvon pour chacune des dix concentrations. Nous avons opéré dans le visible, de 350 à 500 millimicrons, les solutions étant trop absorbantes dans l'ultra-violet. Le réglage du zéro était fait sur une cuve de 1 cm contenant du tétrachlorure de carbone pur. Nous avons tracé les courbes d'absorption en fonction de la longueur d'onde aux diverses concentrations (figure 10). A 435 millimicrons nous avons un maximum d'absorption. Nous avons choisi cette longueur d'onde pour tracer la courbe : densité optique en fonction de la concentration (figure 11).

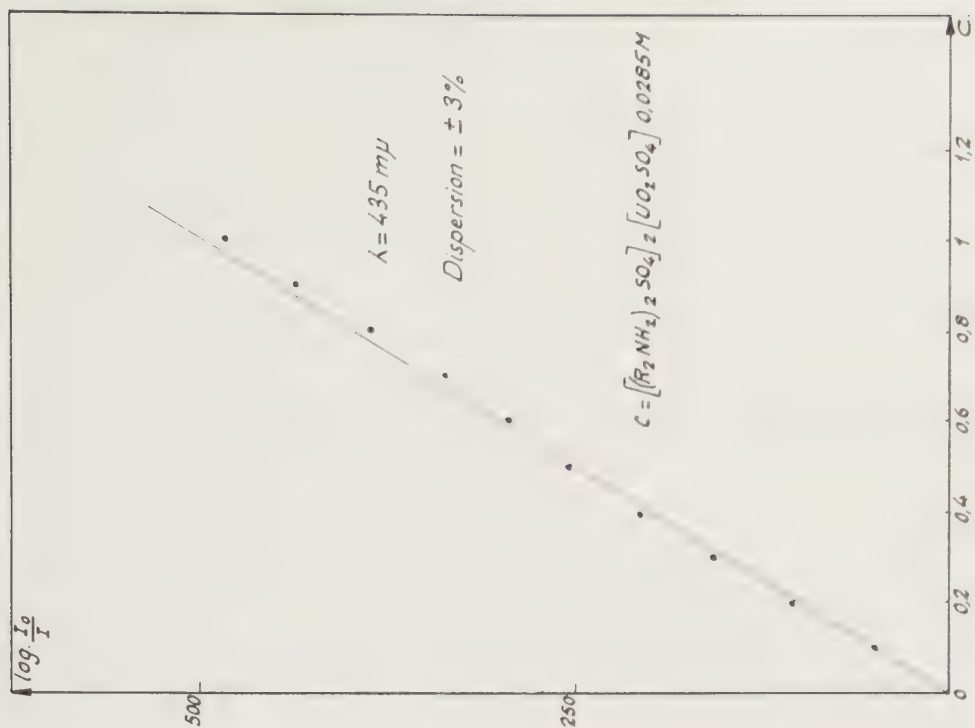


Figure 11 - Densité optique en fonction de la concentration du complexe sulfate d'amine-sulfate d'uranyle.

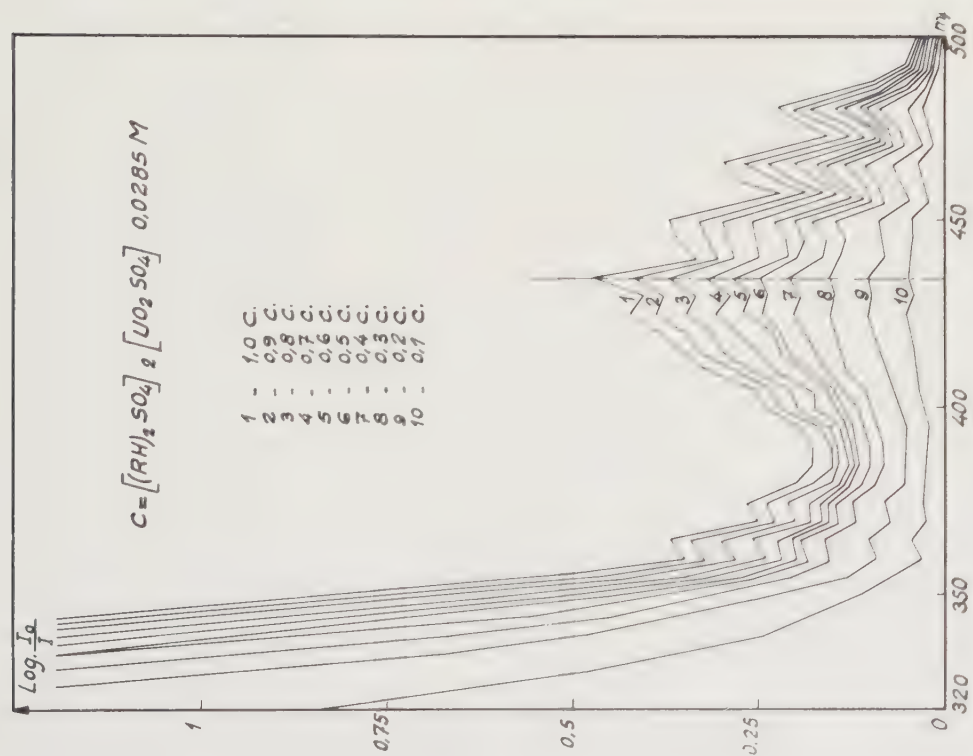


Figure 10 - Courbes d'absorption du complexe sulfate d'amine sulfate - sulfate d'uranyle.

CHAPITRE III

EXTRACTION DU THORIUM (IV)

ESSAIS QUALITATIFS

Nous avons d'abord recherché qualitativement les conditions d'une extraction possible. Pour suivre les phénomènes, nous avons utilisé l'isotope radioactif du thorium, l'uranium X_1 (234 Th). L'uranium X_1 a un rayonnement β très mou, mais il se met en équilibre en quelques minutes avec son dérivé UX_2 dont les rayons β sont pénétrants et faciles à mesurer.

Dans des tubes à essais, nous avons agité 5 ml de tri-n-décylamine environ 0,1 M en solution dans le tétrachlorure de carbone et 5 ml de phase aqueuse contenant 1 ml de solution de UX_1 dont la concentration est de 8 000 coups par minute, et de l'acide sulfurique de concentration variées, de 0 à 1 N. Nous avons prélevé un ml de la phase solvant après décantation et nous avons mesuré le rayonnement β au moyen d'un compteur Geiger-Muller. Nous avons constaté que l'extraction est nulle lorsque la concentration de l'acide est nulle, et elle augmente au fur et à mesure que la quantité de sulfate d'amine augmente. C'est dans les conditions de formation quantitative du sulfate d'amine que l'extraction est maximum. Ceci est analogue à ce qui se passe pour l'extraction de l'uranium.

EXTRACTION EN FONCTION DE L'ACIDITE

Nous avons repris quantitativement les essais précédents.

Réactifs :

1) Solution d'amine environ décimolaire dans le tétrachlorure de carbone. L'amine est titrée par l'acide perchlorique par la méthode décrite dans la première partie : neutralisation par l'acide perchlorique d'une solution d'amine en milieu hydroalcoolique en suivant les variations du pH au moyen d'un pH-mètre.

2) Solution d'acide sulfurique environ 2 N. C'est cette solution que l'on dilue pour obtenir les concentrations allant de 0,01 à 2 N.

3) Solution de soude 1 N. Cette solution sera ensuite diluée suivant la concentration désirée.

4) Rouge de méthyle à 0,1 pour cent dans l'alcool.

5) Solution d'oxalate d'ammonium saturé (environ 5 pour cent).

6) Carbonate de sodium à 5 pour cent.

7) Chlorure de baryum à 5 pour cent dans l'eau.

8) Solution de sulfate de thorium à environ 10 mg de thorium par ml et dont l'acidité libre est titrée.

9) Solution de UX_1 à environ 50 000 coups par minute que l'on dilue suivant le taux de comptage désiré. Cette solution est préparée au Commissariat à l'Energie Atomique. La séparation du thorium 234 est effectué par échanges d'ions.

10) Solution de sulfate d'uranyle à 178 mg par ml et de pH 3,0.

Mode opératoire :

Nous avons agité 20 ml de T. D. A. 0,100 N et 20 ml de solution aqueuse contenant 75 mg de thorium sous forme de sulfate, 1 ml d' UX_1 et de l'acide sulfurique en quantités variables.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant (tableau 22).

Tableau 22

n° essai	H ₂ SO ₄ au départ (M)	H ₂ SO ₄ aq éq (M)	H ₂ SO ₄ solv. éq. (M)	Th solvant équilibre		
				pourcen- tage	mg	M
1	0,035	0,006	0,029	18	13	0,0028
2	0,065	0,022	0,043	36	26	0,0056
3	0,088	0,040	0,048	40	30	0,0065
4	0,125	0,076	0,049	47	36	0,0077
5	0,167	0,108	0,059	30	22	0,0047
6	0,245	0,181	0,064	20	15	0,0032
7	0,435	0,350	0,085	7	5	0,0010
8	0,750	0,650	0,100	2	1,5	0,00032

Précision des dosages : La précision des comptages est de l'ordre de $\pm \sqrt{n}$, n représentant le nombre de coups enregistrés par le compteur. En pratique la dispersion, lorsque l'on compte assez longtemps, est de l'ordre de ± 2 pour cent à ± 5 pour cent.



Figure 12 - Extraction du thorium en fonction de l'acidité du solvant à l'équilibre.

Nous avons tracé la courbe (figure 12) : quantité de thorium (IV) dans le solvant en fonction de l'acidité dans le solvant à l'équilibre. Les acidités correspondant à la formation de sulfate d'amine et de bisulfate d'amine sont indiquées sur la figure. Le maximum d'extraction a lieu pour l'essai 4 et nous voyons sur la courbe que pour cet essai la quantité d'acide sulfurique dans le solvant à l'équilibre, correspond aux conditions dans lesquelles l'amine est entièrement sous forme de sulfate.

DETERMINATION DE LA FORMULE DU COMPLEXE

Nous pouvons admettre que la formule du complexe sera de la forme suivante (R représente l'amine tertiaire ou secondaire) :



CAS D'UNE AMINE SECONDAIRE.

Nous allons déterminer m et n d'abord avec la di-n-décylamine.

Mode opératoire :

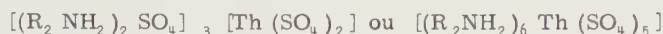
Nous avons agité l'amine avec un volume égal de solution aqueuse contenant du sulfate de thorium en excès et de l'acide sulfurique dont la quantité a été calculée, d'après les essais précédents, pour que l'amine soit transformée quantitativement en sulfate d'amine. Nous avons ensuite dosé le thorium et le sulfate en phase solvant et l'acidité de la phase aqueuse.

Nous avons opéré avec de la di-n-décylamine 0,060 M et 0,070 M.

Résultats :

	D. D. A.	0,060 M	D. D. A.	0,070 M
sulfate d'amine	$R_2S = 0,029 \text{ M}$	$R_2S/Th = 2,96 \simeq 3$	$R_2S = 0,0330 \text{ M}$	$R_2S/Th = 3,03$
sulfate total	$SO_4^{2-} = 0,0487 \text{ M}$	$SO_4/Th = 4,97 \simeq 5$	$SO_4 = 0,0550 \text{ M}$	$SO_4/Th = 5,04$
thorium total	$Th = 0,0098 \text{ M}$	$Th/Th = 1,00$	$Th = 0,0109 \text{ M}$	$Th/Th = 1,00$

Nous voyons qu'avec la D. D. A. pour un atome de thorium, nous avons trois molécules de sulfate d'amine et cinq de sulfate (sulfate total). Sur ces cinq SO_4 , trois entrent dans la formule du sulfate d'amine, nous pouvons donc admettre que pour trois molécules de sulfate d'amine nous avons une molécule de sulfate de thorium, et nous écrirons le complexe :



CAS DES AMINES TERTIAIRES

Nous avons d'abord choisi la tri-n-octylamine, amine symétrique.

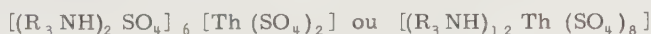
Mode opératoire :

Nous avons opéré de la même façon que pour la D. D. A.

Résultats :

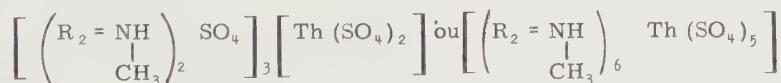
	T. O. A.	0,081 M	T. O. A.	0,072 M
Sulfate d'amine	0,0405 M	$R_2S/Th \ 5,87 \simeq 6$	0,0354 M	$R_2S/Th \ 5,90 \simeq 6$
Sulfate total	0,0548 M	$SO_4/Th \ 7,94 \simeq 8$	0,0475 M	$SO_4/Th \ 7,92 \simeq 8$
Thorium	0,0069 M	$Th/Th \ 1,00$	0,0060 M	$Th/Th \ 1,00$

Dans ce cas pour un atome de thorium nous avons six molécules de sulfate d'amine et huit SO_4 . Nous pouvons conclure à la formule suivante :



Nous avons vérifié avec la T. D. A. que cette formule était générale pour les amines tertiaires symétriques. Par contre, avec la méthyl-di-n-décylamine, amine tertiaire à radical CH_3 , nous retrouvons la formule du complexe formé avec une amine secondaire, c'est-à-dire un sulfate de thorium pour trois sulfates d'amine.

La méthyl-di-n-octylamine impure que nous possédions donne également ce rapport 1 à 3, et nous écrirons la formule du complexe :



CAS D'UNE AMINE PRIMAIRE

Nous avons choisi la n-décylamine soluble dans le tétrachlorure de carbone.

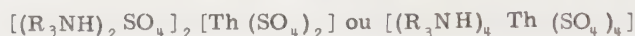
Mode opératoire :

Nous avons été obligés de modifier la technique des dosages, car le sulfate d'amine et le complexe formé avec le sulfate de thorium, et le sulfate d'amine étaient peu solubles. Nous avons donc filtré et utilisé la totalité du solvant pour titrer l'acidité et pour doser le thorium. Le sulfate d'amine et le complexe du sulfate de thorium-sulfate d'amine sont solubles dans le mélange hydroalcoolique utilisé précédemment. Les volumes des phases étaient de 20 ml.

Résultats :

amine (M)	sulfate d'amine R_2S (M)	Thorium Th (IV) (M)	$\frac{R_2S}{Th (IV)}$
0,050	0,0240	0,0116	2,07
0,051	0,0245	0,0123	1,99
0,051	0,0220	0,0114	1,93

Nous avons trouvé pour le complexe formé par le sulfate de thorium et le sulfate de n-décylamine :



c'est-à-dire 1 molécule de sulfate de thorium pour 2 molécules de sulfate d'amine.

DOSAGES

Nous avons été amenés à effectuer les dosages suivants :

A) dosage du thorium et du sulfate total en phase solvant ;

B) dosage de l'acidité dans la phase aqueuse.

A - DOSAGE DU THORIUM ET DU SULFATE EN PHASE SOLVANT

Principe :

Après avoir fait repasser le thorium et l'acide sulfurique en phase aqueuse, on dose le thorium par précipitation de l'hydroxyde et le sulfate par précipitation du sulfate de baryum.

Mode opératoire :

A 20 ml de solvant contenant le complexe, on ajoute 20 ml de carbonate de sodium 0,5 M. On agite 15 minutes, laisse decanter et sépare les phases. Dans la phase solvant on vérifie que la réextraction est complète en effectuant un dosage d'amine. La phase aqueuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique, amenée à un volume connu. Le thorium est dosé sur une partie aliquote par précipitation de l'hydroxyde par l'ammoniaque au-dessus de pH 8,0. La calcination est effectuée à 950-1000°. La précision est de ± 1 pour cent.

Le sulfate est dosé par précipitation par le baryum suivant la méthode classique [18].

B - DOSAGE DE L'ACIDITE DANS LA PHASE AQUEUSE

Comme dans le cas des solutions d'uranium nous ne pouvons pas faire un dosage direct car l'hydroxyde de thorium précipite. Si l'on ajoute de l'oxalate d'ammonium en excès le thorium est complexé et l'hydroxyde ne précipite plus qu'en milieu très fortement alcalin. Le titrage devient possible en arrêtant vers pH 7 en employant le rouge de méthyle comme indicateur [17].

CONSTANTES DES EQUILIBRES

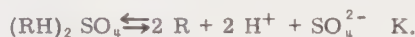
AMINE SECONDAIRE: (di-n-décylamine).

Nous avons les équilibres :



K_1 étant la constante de dissociation.

Nous avons aussi l'équilibre déjà étudié :



Nous aurons donc :



avec :

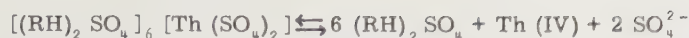
$$\frac{(R)^6 (H^+)^6 (Th IV) (SO_4^{2-})^5}{C_{Th}} = K \quad Th$$

en appelant C_{Th} le complexe $[(RH)_2 SO_4]_3 [Th (SO_4)_2]$

et :

$$K_1 = \frac{K_{Th}}{K^3}$$

Nous avons les équilibres :



K_1 étant la constante de dissociation.

Mais nous avons aussi : $(\text{RH})_2 \text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{R} + 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Ce qui donne si nous appelons C_{Th} le complexe sulfate d'amine sulfate de thorium :



avec :

$$\frac{(\text{H}^+)^{12} (\text{R})^{12} (\text{SO}_4^{2-})^8 (\text{Th IV})}{C_{\text{Th}}} = K_{\text{Th}} \quad \text{et} \quad K_1 = \frac{K_{\text{Th}}}{K^6}$$

La difficulté est que le thorium (IV) existe sous différentes formes en solution aqueuse dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé : ions basiques, complexes. Quelques études [23] ont été faites en milieu très acide contenant de fortes proportions de H SO_4^- . Quelques unes en milieu de pH 4 ou 5 [24]. Les espèces suivantes semblent avoir été mises en évidence par certains auteurs à la suite de travaux difficiles :

- 1) lorsque H SO_4^- existe en forte proportion : $\text{Th} (\text{SO}_4 \text{H SO}_4)^+ - \text{Th} (\text{SO}_4)^{++} - \text{Th} (\text{SO}_4)_2$.
- 2) en milieu moins acide : $\text{Th OH}^{3+} - \text{Th} (\text{OH})_2^{2+}$.

Nous nous contenterons ici d'établir une constante apparente en faisant intervenir la concentration totale du thorium. (Th IV).

Naturellement, cette valeur apparente dépend essentiellement du milieu et ne sera utilisable que dans nos conditions, ou en première approximation, dans des conditions voisines. Afin qu'elle dépende le moins possible de la concentration du sulfate, nous la déterminerons en présence de sulfate de sodium concentré, molaire. A ces teneurs le sulfate libre dû à la dissociation du sulfate de thorium n'intervient pas.

CALCUL DE LA CONSTANTE

Nous avons calculé la constante du complexe formé entre le sulfate de thorium et le sulfate de tri-n-octylamine. Nous avons opéré de la manière suivante :

Nous avons préparé le complexe $[(\text{R}_2\text{S})_6 \text{Th} (\text{SO}_4)_2]$ dans du tétrachlorure de carbone et nous l'avons agité avec des solutions aqueuses de sulfate de sodium molaire. Comme nous ne pouvions pas faire varier la concentration du sulfate, nous avons opéré avec des volumes de phases aqueuses variés.

Nous déterminons :

le thorium en solution aqueuse, le thorium extrait, H^+ aqueux et l'acidité totale aqueuse en normalité.

Les mesures de pH indiqueront (H^+).

R_3N libre dans le solvant = acidité totale aqueuse en normalité.

SO_4^{2-} libre = 1 M.

Nous avons calculé K_{Th} pour quatre rapports de volumes différents. Les résultats pour chacun des volumes sont les moyennes de plusieurs essais ; ils sont dispersés à ± 2 pour cent près. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant (tableau 23).

Tableau 23

	Th départ (M)	Vo/Va (a)	Th solvant éq. (M)	H ⁺ aq éq	SO ₄ ²⁻ aq éq. (M)	R ₃ N solv éq. (M)	Th total aq éq (M)	K _{Th} x 10 ⁴⁶
1	0,0084	25/10	0,0054	5,6. 10 ⁻³	1	0,030	0,0078	6,8
2	-	20/20	0,0043	4. 10 ⁻³	-	0,040	0,0040	2,6
3	-	20/50	0,0030	2,8. 10 ⁻³	-	0,060	0,0022	3,5
4	-	20/100	0,0019	1,8. 10 ⁻³	-	0,075	0,0013	2,6

(a) : Vo indique le volume de la phase organique.

Va indique le volume de la phase aqueuse.

Ce qui donne pour K_{Th} : $(4,7 \pm 2,1 \times 10^{-46})$,

et K₁ : $(7 \pm 4) 10^{-6}$.

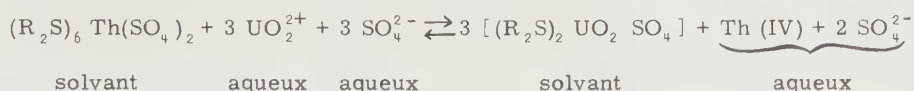
CHAPITRE IV

SÉPARATION DE L'URANIUM ET DU THORIUM

Connaissant les constantes des complexes de l'uranium et du thorium, il nous est possible de déterminer les conditions dans lesquelles on pourra les séparer.

Nous examinerons seulement le cas le plus important actuellement. Dans un minerai d'uranium contenant du thorium, l'extraction de l'uranium seul est-elle possible ?

Si nous mettons en contact le solvant contenant le complexe sulfate d'amine-sulfate de thorium avec du sulfate d'uranyle et du sulfate de sodium en phase aqueuse, nous avons :



auquel correspond :

$$\frac{[(R_2S)_6 Th(SO_4)_2] (UO_2^{2+})^3 (SO_4^{2-})}{[(R_2S)_2 UO_2 SO_4]^3 (Th IV)} = k$$

et :

$$k = \frac{K'^3}{K_{Th}}$$

K' étant la constante de dissociation du complexe sulfate d'uranyle-sulfate d'amine que nous connaissons.

Dans le cas de la T.O.A. nous trouvons :

$$k = \frac{(2,5 \times 10^{-22})^3}{5 \times 10^{-46}} = 3 \times 10^{-20}$$

ceci pour une concentration molaire de sulfate libre dans la phase aqueuse.

Nous allons essayer, à partir de cette valeur, de calculer la quantité d'uranium nécessaire pour déplacer tout le thorium du complexe. Nous avons pris du complexe avec le thorium de concentration 0,0084 M. Nous allons calculer UO_2^{2+} avec les données suivantes à l'équilibre :

$$|(R_2S)_6 Th(SO_4)_2 \text{ solvant}| = C_{Th} = 10^{-5} \text{ M.}$$

$$|SO_4^{2-} \text{ aqueux}| = 1 \text{ M} ; |Th(IV) \text{ aqueux}| = 0,0084 \text{ M.}$$

donc :

$$|(R_2S)_2 UO_2 SO_4 \text{ solvant}| = C_U = 0,025 \text{ M.}$$

$$(UO_2^{2+})^3 = \frac{k \cdot C_U^3 \cdot Th(IV)}{C_{Th} \cdot SO_4^{2-}}$$

$$(UO_2^{2+})^3 = \frac{3 \times 10^{-20} \cdot (2,5 \cdot 10^{-2})^3 \cdot (8,4 \cdot 10^{-3})}{10^{-5} \cdot 1} = 0,4 \cdot 10^{-21}$$

$$(UO_2^{2+}) = 0,75 \cdot 10^{-7}$$

Comme pour une teneur en sulfate libre égale à $M : (UO_2^{2+}) = \frac{U \text{ total. } 0,03}{100}$, la concentration de l'uranium total en phase aqueuse à l'équilibre sera : $0,25.10^{-3}$ M. et nous devrons avoir au départ une solution de sulfate d'uranyle : $0,0253$ M en uranium.

Afin de vérifier ces prévisions nous avons effectué un essai facile : nous avons agité 20 ml du complexe du thorium avec 20 ml de solution aqueuse de sulfate d'uranyle et $0,5$ M en sulfate de sodium (nous avons pris $0,5$ M pour des raisons de dilution). Nous avons fait les dosages d'uranium et de thorium, mesuré le pH et réuni les résultats dans le tableau suivant (tableau 24).

Tableau 24

Th solv. dap. (M)	U aqueux dép. (M)	Th solv. éq. (M)	U solv. éq. (M)	H ⁺ aq. équil.	SO ₄ ²⁻ aq. éq. (M)	U aqueux total éq. (M)	UO ₂ ²⁺ aq. éq. (M)	Th aq. éq. (M)
0,0084	0,0038	0,0028	0,0038	5×10^{-3}	0,5	$< 5 \times 10^{-3}$	10^{-7}	0,0056
0,0084	0,0076	0,0017	0,0076	4×10^{-3}	0,5	$< 5 \times 10^{-5}$	10^{-7}	0,0066
0,0084	0,0190	$< 5 \times 10^{-4}$	0,0185	$3,5 \times 10^{-3}$	0,5	5×10^{-4}	10^{-6}	0,0084
0,0084	0,0368	$< 5 \times 10^{-4}$	0,0238	$3,2 \times 10^{-3}$	0,5	0,013	$2,5 \times 10^{-5}$	0,0084

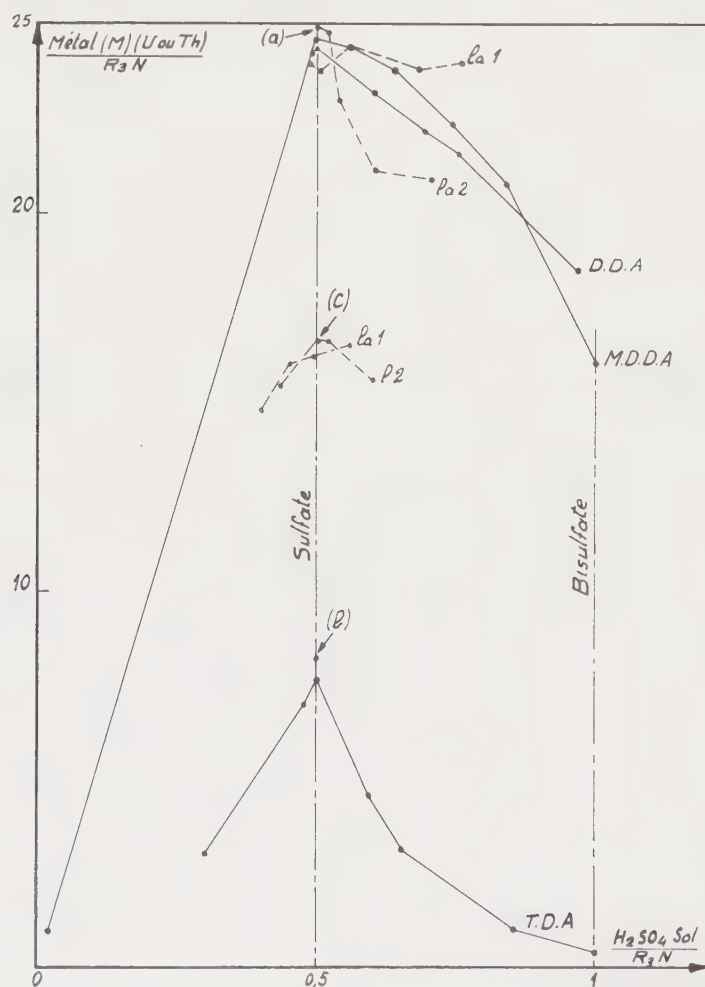


Figure 13 - Ensemble des courbes des différentes amines: extraction de l'uranium et du thorium en fonction de l'acidité du solvant à l'équilibre.

Il nous est difficile ici de calculer une constante car dans aucunas nous n'avons des quantités à peu près égales d'uranium et de thorium. Le thorium est déplacé quantitativement par l'uranium.

Nous voyons que dans ces conditions si les deux éléments se trouvent dans la phase aqueuse, c'est l'uranium qui sera extrait le premier. De plus, si nous comparons les courbes (figure 7 et 12) que nous avons reportées sur la figure 13 en les ramenant à la même échelle, nous voyons que l'uranium est extrait avec un rendement assez bon par le bisulfate d'amine, alors que le thorium n'est pratiquement pas extrait. Pour de faibles teneurs d'uranium dans le thorium, nous pourrions jouer sur l'acidité et sur l'amine pour extraire l'uranium et pas le thorium.

En effet, l'extraction du thorium étant moins bonne avec une amine tertiaire symétrique, pour cette séparation nous utiliserons donc des amines telles que la tri-n-octylamine et la tri-n-décylamine, le thorium pouvant ensuite être extrait par une amine primaire.

CHAPITRE V

ESSAIS AVEC DEUX AMINES AMÉRICAINES

Du point de vue industriel, l'utilisation des amines à longues chaînes pour l'extraction de l'uranium et du thorium de leurs minerais, est limitée, par le fait de la perte de réactif par suite de la solubilité dans l'eau. Ces produits sont très chers et les pertes par solubilité, assez importantes, augmentent le prix de revient des opérations. Par ailleurs, même à l'état de traces, leur présence dans les effluents rend ceux-ci toxiques.

La Société ROHM et HAAS a proposé deux amines appelées La_1 et La_2 de poids moléculaire compris entre 360 et 400. Il s'agit sans doute de laurylamines tertiaires dont deux chaînes seraient en C_{12} .

Nos essais précédents nous ont enseigné les moyens d'étude rapide des amines du point de vue de leur efficacité, et nous avons sur ces deux amines effectué des essais rapides du point de vue pratique. Nous avons préparé des solutions à environ 5 pour cent en volume dans du tétrachlorure de carbone. Les solutions ont été titrées par l'acide perchlorique en milieu hydroalcoolique. Les courbes de neutralisation sont voisines de celles des amines étudiées précédemment (voir figure 1). Leur basicité est la même également.

EXTRACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Nous avons rassemblé les résultats comme précédemment.

Tableau 25
AMINE La_1 C = 0,117 N.

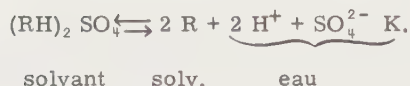
H_2SO_4 aq. départ (M)	H_2SO_4 aq. éq. (M)	H_2SO_4 solv. éq. (M)	R_3N libre éq. (M)	R_2S éq. (M)	R H S éq. (M)
0,033	0,003	0,030	0,057	0,030	-
0,0495	0,006	0,0435	0,030	0,0435	-
0,0655	0,012	0,054	0,009	0,054	-
0,111	0,041	0,0695	-	0,0475	0,022
0,222	0,141	0,0805	-	0,0365	0,044

Tableau 26
AMINE La_2 C = 0,111 N.

H_2SO_4 aq. départ (M)	H_2SO_4 aq. éq. (M)	H_2SO_4 solv. éq. (M)	R_3N libre éq. (M)	R_2S éq. (M)	R H S éq. (M)
0,033	0,0010	0,0322	0,0465	0,016	-
0,0495	0,0032	0,0462	0,0185	0,023	-
0,0655	0,0080	0,0580	-	0,053	0,007
0,111	0,0385	0,0715	-	0,0395	0,032
0,222	0,139	0,082	-	0,029	0,053

CONSTANTES D'EQUILIBRE

Nous avons :



en appelant R les deux amines La₁ et La₂.

Nous avons groupé les résultats pour les deux amines dans les tableaux suivants 27 et 28.

Tableau 27

AMINE La₁ C = 0,117 M.

H ₂ SO ₄ départ aq (M)	H ⁺ aq. éq.	R ₂ S solv. éq (M)	R ₃ N libre solv. éq.	SO ₄ ²⁻ aq. éq. (M)	K x 10 ⁷
0,0330	0,006	0,0295	0,058	0,003	0,12
0,0330	0,006	0,0298	0,057	0,003	0,12
0,0495	0,012	0,0435	0,030	0,006	0,18
0,0495	0,0115	0,0438	0,029	0,006	0,15
0,0660	0,024	0,0540	0,009	0,012	0,10
0,0660	0,0245	0,0540	0,009	0,0122	0,11

Tableau 28

AMINE La₂ C = 0,111 N.

H ₂ SO ₄ aq. départ M	H aq éq	R ₂ S éq. (M)	R ₃ N libre éq.	SO ₄ ²⁻ aq. éq.	K x 10 ⁹
0,0330	0,0026	0,032	0,0470	0,0013	0,60
0,0330	0,0025	0,0316	0,0480	0,00125	0,56
0,0330	0,0026	0,032	0,0480	0,0013	0,60
0,0495	0,006	0,0468	0,0174	0,0030	0,70
0,0495	0,006	0,047	0,0170	0,0030	0,66
0,0560	0,009	0,051	0,0090	0,0045	0,58
0,0560	0,0092	0,0512	0,0086	0,0046	0,66

Nous obtenons pour les constantes de dissociation des sulfates d'amines :

Pour l'amine La₁: $(1,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-8})$

Pour l'amine La₂: $(6,3 \pm 0,7 \cdot 10^{-10})$

L'acidité en phase aqueuse étant faible H₂SO₄ est inférieur à 0,01 M sauf pour l'amine La₁ où nous avons H₂SO₄ = 0,012 M, nous avons négligé la formation de HSO₄⁻.

EXTRACTION DE L'URANIUM PAR LES AMINES La₁ ET La₂.

Influence de l'acidité :

(Voir tableau 29 et 30).

Tableau 29

AMINE La_1 $C = 0,074\text{ N}$

H_2SO_4 départ (M)	H_2SO_4 solv. éq. (M)	U aq. Mg	départ M	U solv. éq.	
				mg	M
0,0485	0,0360	500	0,105	85	0,0178
0,0750	0,0380	-	-	84	0,0176
0,2075	0,0425	-	-	85	0,0178
0,4000	0,0500	-	-	84	0,0176
0,5920	0,0565	-	-	85	0,0178

Tableau 30

AMINE La_2 $C = 0,083\text{ N}$

H_2SO_4 départ (M)	H_2SO_4 solv. éq. (M)	U aq. Mg	départ M	U solv. éq.	
				mg	M
0,0500	0,041	500	0,105	99	0,0208
0,0545	0,043	-	-	98	0,0206
0,0710	0,045	-	-	91	0,0191
0,2135	0,051	-	-	84	0,0176
0,5975	0,060	-	-	83	0,0174

FORMULE DU COMPLEXE

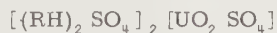
Sur nos tableaux, nous voyons que la teneur maximum d'uranium extrait correspond, pour l'amine La_1 , au rapport :

$$\frac{R_2S}{U} = 2,02 \simeq 2.$$

Pour l'amine La_2 , le maximum d'extraction a lieu pour le rapport :

$$\frac{R_2S}{U} = \frac{0,041}{0,0208} = 1,97 \simeq 2.$$

Les complexes ont la même formule que ceux formés avec les amines précédemment étudiées, c'est-à-dire si R représente l'amine :

Remarque :

Le pH n'intervient pas pour l'amine La_1 comme pour l'amine La_2 et les amines précédentes. Les essais effectués montrent que pour cette amine l'extraction de l'uranium n'est pas influencée par l'acidité de la phase aqueuse dans le domaine étudié, c'est-à-dire de 0,1 N à 1,2 N.

Les courbes de la figure 13 permettent de comparer l'influence de l'acidité pour toutes les amines étudiées.

CONSTANTES

Comme dans la deuxième partie, nous avons calculé les constantes de dissociation des complexes ainsi formés. Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants 31 et 32.

Tableau 31
AMINE La₁ C = 0,020 M.

R ₃ N libre solv. éq.	H ⁺ aq. éq.	U aq total éq. (M)	UO ₂ ²⁺ aq. éq. (M)	SO ₄ ²⁻ éq. (M)	U solv. éq. (M)	K x 10 ²³
0,0076	4 x 10 ⁻³	0,0040	8 x 10 ⁻⁴	0,05	0,0160	0,53
0,0082	3,2 x 10 ⁻³	0,0042	2,9 x 10 ⁻⁴	0,10	0,0158	0,87
0,0087	2,5 x 10 ⁻³	0,0044	5,3 x 10 ⁻⁵	0,25	0,0156	1,14
0,0098	2 x 10 ⁻³	0,0048	9,6 x 10 ⁻⁶	0,50	0,0152	1,10
0,0107	1,6 x 10 ⁻³	0,0052	4,2 x 10 ⁻⁶	0,75	0,0148	0,93
0,0118	1,4 x 10 ⁻³	0,0056	1,7 x 10 ⁻⁶	1,00	0,0144	0,80
0,0124	1,3 x 10 ⁻³	0,0059	0,6 x 10 ⁻⁶	1,50	0,0141	0,97
0,0164 (a)	1,1 x 10 ⁻³	0,0033	0,3 x 10 ⁻⁶	1,50	0,0134	0,80

(a) : Pour cet essai, les volumes étaient dans le rapport Vo/Va = 1/2. Tous les autres essais sont effectués avec des volumes égaux.

Nous obtenons : K' = (9,6 ± 2) 10⁻²⁴

et : K'' = 5. 10⁻⁸

avec une dispersion pour K' de ± 20 pour cent.

Tableau 32
AMINE La₂ C = 0,0192 M.

R ₃ N libre solv. éq.	H ⁺ aq. éq.	U aq total éq. (M)	UO ₂ ²⁺ aq. éq. (M)	SO ₄ ²⁻ aq. éq. (M)	U solv. éq. (M)	K x 10 ²⁴
0,0070	2,2. 10 ⁻³	0,0032	6. 10 ⁻⁴	0,05	0,0160	0,26
0,0072	1,6. 10 ⁻³	0,0034	2,4. 10 ⁻⁴	0,10	0,0158	0,27
0,0080	1,3. 10 ⁻³	0,0036	4,3. 10 ⁻⁵	0,25	0,0156	0,50
0,0092	10 ⁻³	0,0040	8. 10 ⁻⁶	0,50	0,0152	0,47
0,0100	7,9. 10 ⁻⁴	0,0044	3,5. 10 ⁻⁶	0,75	0,0148	0,39
0,0102	7,1. 10 ⁻⁴	0,0048	1,4. 10 ⁻⁶	1,00	0,0144	0,28
0,0140 (a)	6,3. 10 ⁻⁴	0,0027	0,8. 10 ⁻⁶	1,00	0,0138	0,34
0,0105	6,3. 10 ⁻⁴	0,0050	0,5. 10 ⁻⁶	1,50	0,0142	0,23

(a) : Cet essai a été fait avec un rapport Vo/Va : 1/2.

Pour les autres essais Vo = Va.

Nous obtenons pour K' : (3,4 ± 1,5). 10⁻²⁵

et pour K'' : 8. 10⁻⁷.

La dispersion sur les mesures et sur K' est de ± 40 pour cent.

Ces deux amines ont des constantes peu différentes de celles déjà obtenues dans les mêmes conditions pour les amines tertiaires symétriques T. O. A. et T. D. A. étudiées précédemment (page 31).

Comme leur solubilité dans l'eau est encore plus faible que celle des amines précédentes, du point de vue industriel elles sont préférables aux amines précitées.

EXTRACTION DU THORIUM

Dans le cas de ces deux amines, nous avons étudié l'extraction du thorium en fonction de l'acidité de la phase aqueuse.

Résultats :

Tableau 33

La ₁ C = 0,088 N			La ₂ C = 0,084 N		
Th aq. éq (Mg)	Th solv éq mg	H ₂ SO ₄ solv éq (M)	Th aq. éq (mg)	Th solv éq mg	H ₂ SO ₄ solv éq
86	62	0,035	87	61	0,036
82	66	0,040	83	65	0,042
81	67	0,043	83	65	0,044
80	68	0,049	87	61	0,050

L'acidité n'influe pas sur l'extraction du thorium pour l'amine La₁, mais pour l'amine La₂ nous avons un maximum d'extraction lorsque l'amine est quantitativement sous forme de sulfate d'amine (figure 13).

FORMULE DES COMPLEXES

Nous avons déterminé les coefficients m et n de la formule :

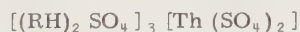


Nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau 34

	R ₂ S (M)	SO ₄ total (M)	Th (M)	$\frac{R_2S}{Th}$	$\frac{SO_4 \text{ total}}{Th}$
amine La ₁	0,0375	0,063	0,0127	2,95	4,96
	0,0430		0,0144	2,98	
amine La ₂	0,0405	0,067	0,0133	3,04	5,10
	0,0420		0,0140	3,00	

Ces deux amines La₁ et La₂ donnent donc le même complexe que l'on écrira :



En résumé, ces deux amines sont utilisables de préférence aux précédentes, surtout l'amine La₂, pour l'extraction de l'uranium ; mais pour une séparation uranium-thorium, il est préférable de prendre une amine tertiaire telle que la tri-n-octylamine ou la tri-n-déclamine.

Le tableau 35 groupe toutes les constantes déterminées et permet une comparaison des propriétés des différentes amines utilisées. Sur la figure 13, nous avons réuni les courbes représentant la quantité d'élément (uranium ou thorium) extrait, en fonction de l'acidité du solvant à l'équilibre.

Les maxima des courbes d'extraction de l'uranium passent par le point a (pour des solutions d'amine 0,1N) pour tous les types d'amines étudiées. Le maximum d'extraction du thorium par la n-déclamine (amine primaire) passe aussi par a.

Le point b représente les maxima pour les courbes d'extraction du thorium par les amines secondaires et les amines tertiaires possédant un radical CH₃ (solution 0,1 N).

Enfin, par le point c passent les maxima des courbes d'extraction du thorium par les amines tertiaires symétriques en solution décimale.

Les courbes et les constantes calculées permettent de déterminer les conditions d'acidité pour l'extraction des sulfates et pour une séparation uranium-thorium.

Les courbes de la figure 14 permettent de calculer le pK (pK apparent) de R₃N H⁺/R₃N et donnent des indications sur la force de la base. Les sulfates d'amines les plus stables sont ceux formés avec les

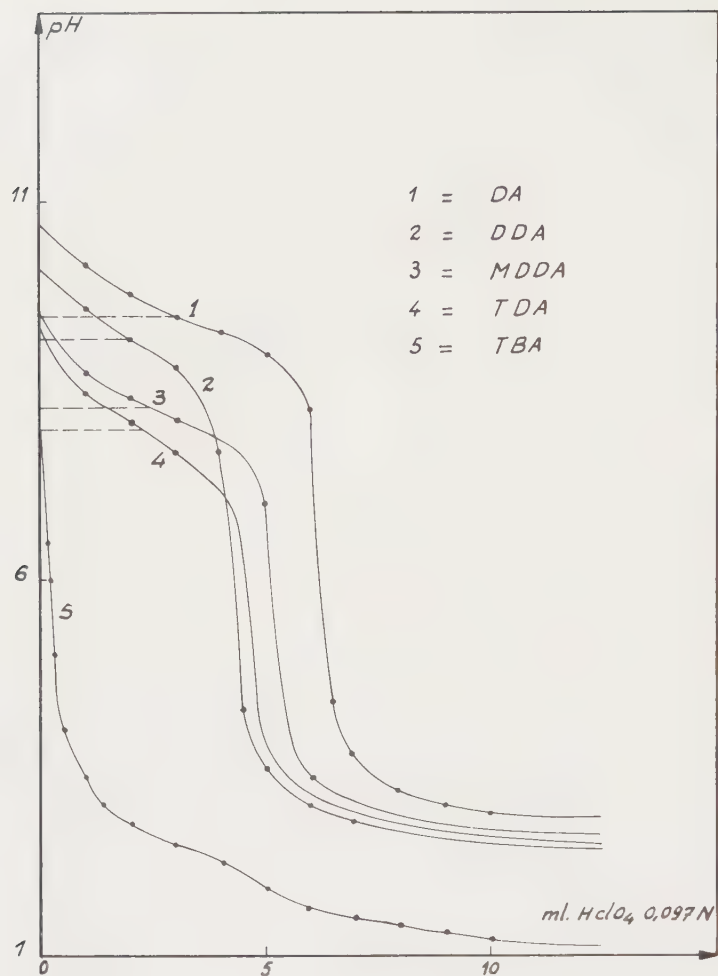


Figure 14 - Courbes de titrages de différentes amines par l'acide perchlorique 0,1 N.

amines dont le pK apparent est le plus élevé. Les constantes de dissociation des sulfates d'amines sont en rapport direct avec la basicité de l'amine. Les complexes sulfate d'amine, sulfate d'uranyle ont une stabilité qui décroît lorsque celle du sulfate d'amine augmente. Les constantes de dissociation dans le tableau 35 permettent ces conclusions. Au contraire, pour le thorium, les complexes formés n'ont pas la même formule suivant les amines. Le pouvoir d'extraction des amines pour le thorium croît avec le pK apparent, c'est-à-dire que celles qui extraient le mieux le thorium sont celles dont le sulfate d'amine est le plus stable.

Tableau 35

AMINE	pK apparent	Constantes dans CCl ₄			Rapport $\frac{R_2S}{UO_2SO_4}$ pour C	Rapport $\frac{R_2S}{Th(SO_4)_2}$ pour C _{Th}
		Sulfate d'amine R ₂ S	complexe uranium sulfate d'amine C	complexe thorium sulfate d'amine C _{Th}		
n-décylamine	9,4					2
di-n-décylamine	8,4	$K = 3.10^{-11}$	$K' = 3.10^{-22}$ $K'' = 3.10^{-1}$		2	3
méthyl-di-n décylamine	7,2	$K = 7.10^{-11}$	$K' = 13.10^{-22}$ $K'' = 3.10^{-2}$		2	3
méthyl-di-n octylamine	6,8	$K = 7.10^{-7}$			2	3
tri-n-octylamine	6,6	$K = 2.10^{-7}$	$K' = 2,5.10^{-22}$ $K'' = 6.10^{-9}$	$K_{Th} = 5.10^{-46}$ $K_{1.} = 7.10^{-6}$	2	6
tri-n-décylamine	6,6	$K = 1,1.10^{-7}$	$K' = 6,5.10^{-22}$ $K'' = 6,5.10^{-8}$		2	6
Amine La	6,8	$K = 14.10^{-9}$	$K' = 9,6.10^{-24}$ $K'' = 5.10^{-8}$		2	3
Amine La	7,1	$K = 6.10^{-10}$	$K' = 3,4.10^{-25}$ $K'' = 8.10^{-7}$		2	3

CHAPITRE VI

APPLICATIONS

Nous avons vu que même à l'état de traces, la séparation de l'uranium sous forme de sulfate d'uranyle en milieu sulfurique était possible (page 31), mais jusqu'à présent, nous avons utilisé uniquement des solutions de sulfate d'uranyle pur. Pour atteindre le but fixé, nous devons séparer l'uranium après une attaque sulfurique des minerais.

Nous avons travaillé avec les solutions d'attaque industrielle de trois minerais. Nous avons mis au point une méthode de dosage, et comparé les résultats avec ceux que nous avons obtenus par volumétrie.

DOSAGE DE L'URANIUM DANS LES MINERAIS

Caractéristiques des minerais :

Le premier : venant de Sagnes, région de La Crouzille. C'est un granit plus ou moins désagrégé, contenant beaucoup de mica et 1 % de phosphate. La solution d'attaque sulfurique correspond à 1 kg de minerai pour 2 litres de solution, titre 0,72 N d'acidité libre, et contient environ : 1 g/litre de H_3PO_4 , 2 à 3 g/l de Al^{3+} ; 1,2 g/l de Fe^{3+} ; des traces de Mn^{++} provenant de l'oxydation par MnO_2 .

Le deuxième : Bois Noir de la région du Forez. C'est une gangue très siliceuse, contenant beaucoup de feldspath qui donne après attaque sulfurique : acidité libre = 0,60 N ; Fe^{3+} 1,2 g/l ; pas de H_3PO_4 et pas de Al^{3+} ; un peu de Mn^{++} . 1 kg de minerai correspond à 2 litres de solution.

Le troisième : Mounana ; vient de Franceville au Gabon. C'est un grès imprégné avec un uranovanadate de plomb et de baryum. Il y a 1 kg de minerai pour 3 litres de solution ; l'acidité libre sulfurique est 0,072 N ; $V = 0,82$ g par litre ; $Fe^{2+} = 0,3$ g/l.

En principe le rendement de l'attaque pour l'uranium pour tous ces minerais est de 97 à 99 pour cent ainsi que le montre le dosage des résultats par fluorimétrie.

PRINCIPE DU DOSAGE

L'uranium est extrait par une amine tertiaire symétrique, en solution dans le tétrachlorure de carbone, la tri-n-octylamine (T.O.A.) par exemple. Pour le dosage on effectue une colorimétrie avec l'eau oxygénée sur la solution après réextraction dans l'eau au moyen de carbonate de sodium.

Réactifs :

- 1) Solution de tri-n-octylamine 0,1 M dans le tétrachlorure de carbone.
- 2) Permanganate de potassium R P à 0,1 pour cent.
- 3) Bisulfate de sodium pur en solution, densité : 1,24.
- 4) Carbonate de sodium R P 0,5 M (5 pour cent).
- 5) Phosphate disodique R P à 2 pour cent.
- 6) Carbonate de sodium R P à 15 pour cent.
- 7) Eau oxygénée à 3 pour cent (1/10).

Mode opératoire :

A 20 à 25 ml de solution provenant de l'attaque industrielle de 1 à 10 g de minerai, suivant la teneur présumée en uranium, et rendue 0,25 à 0,35 N en acide sulfurique libre, on ajoute du permanganate

de potassium à 0,1 pour cent jusqu'à coloration persistante. On laisse au bain-marie bouillant pendant 20 minutes, en ayant soin de maintenir le permanganate en excès ; on détruit ensuite cet excès de permanganate par quelques gouttes de bisulfite de sodium et l'on fait bouillir pour chasser SO_2 . Ceci a pour but d'oxyder l'uranium au degré d'oxydation (VI). Après refroidissement, on transvase la solution dans un flacon de 125 ml. On agite pendant 15 minutes avec 20 ml de T. O. A. 0,1 N. Après décantation et filtration on prélève 15 ml de la phase solvant que l'on agite 15 minutes avec 20 ml de carbonate de sodium 0,5 M. L'uranium repasse dans la phase aqueuse. On prélève cette phase que l'on filtre, et à une partie aliquote on ajoute [25] ; 15 ml de carbonate de sodium à 15 pour cent - 10 ml de phosphate disodique à 2 pour cent - 5 ml d'eau oxygénée à 3 pour cent (1/10).

On complète à 50 ml et on mesure au colorimètre à 370 millimicrons dans une cuve de 1 ou 4 cm suivant les teneurs en uranium.

Dans une cuve de 4 cm, 250 microgrammes d'uranium donnent 0,100 de densité optique. La précision est de ± 5 pour cent à ces teneurs.

Ions gênants :

Les nitrates et les chlorures empêchent l'extraction de l'uranium ; on doit donc être uniquement en présence d'acide sulfurique.

- Les phosphates jusqu'à 1 g pour 1 mg d'uranium ne gênent pas.

- Avec la tri-n-octylamine, dans ces conditions d'acidité, le molybdène est extrait en quantité notable, et en sa présence il faut faire une courbe de correction s'il est en forte proportion.

- Le fer et le vanadium sont extraits à l'état de traces dans ces conditions opératoires. L'extraction du vanadium devient plus importante à des acidités plus faibles, c'est pourquoi il est nécessaire de ne pas opérer au-dessous de 0,25 N. Cependant de trop fortes acidités (supérieures à 0,5 N) abaissent le rendement de l'extraction de l'uranium. Il est d'ailleurs facile de vérifier si du vanadium a été extrait par une colorimétrie en milieu acide (l'uranium ne donne aucune coloration). Faire la correction s'il y a lieu.

Sensibilité de la méthode :

Nous avons vu que 250 microgrammes d'uranium dans une cuve de 4 cm donnent 0,100 de densité optique. Il est donc possible de doser 25 à 50 ppm d'uranium dans un minéral, en partant de 5 à 10 g.

Résultats :

Les résultats sont réunis dans le tableau 36 et comparés à ceux obtenus par une autre méthode, qui est une séparation des ions gênants (fer, titane, vanadium, tungstène, molybdène) par extraction de leurs cupferrates dans l'alcool isoamylique, puis une volumétrie ou une colorimétrie de l'uranium suivant les teneurs.

L'extraction des cupferrates se fait en milieu sulfurique 6 N, et une oxydation préalable est nécessaire pour avoir U (VI), l'uranium (IV) s'extrayant dans ces conditions.

Tableau 36

	Extraction des cupferrates g d'uranium au litre	Extraction par la T. O. A. g d'uranium au litre
Sagnes	0,54 ; 0,51 ; 0,53	0,56 ; 0,55 ; 0,53
Bois-Noir	3,38 ; 3,45 ; 3,50	3,35 ; 3,40 ; 3,32
Mounana	9,78 ; 9,95 ; 9,90	9,92 ; 9,80 ; 9,95
20 mg U	(a) 20,2 ; 20,0 ; 20,2	(a) 19,8 ; 20,2 ; 20,1

(a) : mg d'uranium retrouvés.

Conclusion :

Nous voyons que le dosage de l'uranium est possible sur les solutions d'attaque des minerais, et l'on peut descendre à 50 ou 25 ppm. Les teneurs les plus faibles des minerais traités jusqu'à présent sont de 100 ppm d'uranium.

Le dosage est rapide, simple, précis à ± 5 pour cent pour les faibles teneurs, 0,5 g au litre, à ± 2 pour cent pour les teneurs au-dessus du gramme par litre. De plus, le dosage se fait en milieu sulfurique qui est le milieu utilisé en général pour l'attaque des minerais.

CHAPITRE VII

CONCLUSION

Le but de ce travail était l'extraction de l'acide sulfurique et des sulfates d'uranyle et de thorium, par les amines aliphatiques à longues chaînes, en solution dans des solvants organiques appropriés :

1) Les constantes $K = \frac{|R_3N|^2 |H^+|^2 |SO_4^{2-}|}{(R_3NH)_2 SO_4}$ ont été calculées pour la didécylamine (D. D. A.), la méthylidécylamine (M. D. D. A.), la tridécylamine (T. D. A.), la méthyldioctylamine (M. D. O. A.), et la trioctylamine (T. O. A.).

2) La formule du complexe formé avec le sulfate d'uranyle est la même pour toutes les amines utilisées ; $[(RH)_2 SO_4]_2 UO_2 SO_4$ (R représente l'amine), les constantes déterminées sont :

$$K'' = \frac{|(RH)_2 SO_4|^2 |UO_2^{2+}| |SO_4^{2-}|}{C}$$

$$K' = \frac{|R|^4 |H^+|^4 |UO_2^{2+}| |SO_4^{2-}|^3}{C}$$

Elles ont été calculées pour les amines précitées sauf la M. D. O. A.

3) Les formules des complexes formés avec le sulfate de thorium sont différentes suivant les amines, R_2S représentant le sulfate d'amine, nous avons :

Avec une amine primaire $(R_2S)_2 Th (SO_4)_2$;

Avec une amine secondaire ou une amine tertiaire possédant un radical CH_3 :



Avec une amine tertiaire symétrique :



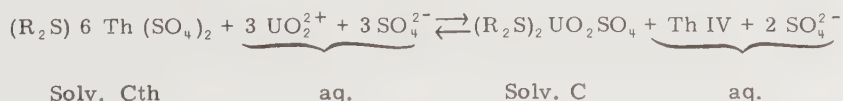
Les constantes de dissociation du complexe formé avec la tri-octylamine ont été calculées :

$$K_1 = \frac{|(R_2S)_6| |Th (IV)| |SO_4^{2-}|^2}{C_{Th}}$$

et :

$$K_{Th} = \frac{|H^+|^{12} |R|^{12} |SO_4^{2-}|^8 |Th (IV)|}{C_{Th}}$$

4) Les conditions pour une séparation uranium-thorium par une amine tertiaire peuvent être déterminées d'après l'équilibre suivant :



5) Un dosage d'uranium dans les minerais au moyen des amines a été mis au point. C'est un

dosage simple et qui peut être effectué en solution sulfurique qui résulte en général du mode d'attaque industriel des minerais.

En conclusion, les extractions des sulfates par les amines sont un moyen simple et pratique de séparation. Elles sont applicables en laboratoire aussi bien pour des séparations que pour des dosages et au stade industriel, elles peuvent rendre des services pour l'extraction de l'uranium et du thorium de leurs minerais.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. LESTER SMITH, and J. E. PAGE - Jour. Soc. Chem. Ind. 67, 49 (1948).
- [2] K. A. ALLEN - J. Phys. Chem. 60, 239 (1956).
- [3] K. A. ALLEN - ORNL : ORNL 2084 August 1956.
- [4] C. F. BAES - ORNL - ORNL 1930 July 1955.
- [5] J. Y. ELLENBURG, G. W. LEDDICOTTE and F. L. MOORE - Anal. Chem. 26, 1045 (1954).
- [6] K. A. HAHLMAN, G. W. LEDDICOTTE and F. L. MOORE - Anal. 26, 1939 (1954).
- [7] K. B. BROWN, C. F. COLEMAN, D. J. CROUSE, J. O. DENIS, J. G. MOORE - A preliminary Report ORNL ORNL 1734 May 1954.
- [8] AL. J. SAUNDERS - Technical Information Extension Oak-Ridge Tennessee R. M. O. 2 553.
- [9] D. J. CROUSE and K. B. BROWN - ORNL ORNL 1959 September 1955.
- [10] D. J. CROUSE, K. B. BROWN, ARNOLD, J. G. MOORE, R. S. LOWRIE - ORNL ORNL 2099 May 1956.
- [11] F. L. MOORE - Anal. Chem. 29, 1660 (1957).
- [12] Progress Report on Raw Materials - ORNL ORNL 2366 - ORNL 2380 - ORNL 2388 - ORNL 2399.
- [13] J. R. FLANARY, J. H. GOODE - ORNL ORNL 2266 - pages -
- [14] D. H. CROUSE, K. B. BROWN, W. D. ARNOLD - ORNL ORNL 2173 January 1957.
- [15] H. S. HARNED and B. B. OWEN - "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions" Ind. Ed. Reinhold Publishing Corp. New-York N. Y. 1952.
- [16] CARL H., BRUBAKER Jr. - Journ. of Chem. Educ. 34, 325, (1957).
- [17] G. CHARLOT, D. BEZIER - "Analyse quantitative minérale" - Masson Paris, page 113 (1955).
- [18] G. CHARLOT, D. BEZIER - "Analyse quantitative minérale" - Masson Paris, page 691 (1955).
- [19] ARLHAUD - Acta Chem. Scand. 5, 1151-1167 (1951).
- [20] T. S. WEST - Chem. Age 79, 17 (1958).
- [21] F. L. MOORE - Anal. Chem. 29, 1660 (1957).
- [22] a) G. R. PRICE, R. J. FERRETTI, S. SCHWARTZ - Anal. Chem. 25, 322 (1953).
b) E. NICHOLS, M. K. PLATTERY - Jour. Opt. Soc. Amer. 12, 449 (1926).
- [23] SIRKKA, HIETANEN - Act. Chem. Scand. 8, 1626 (1954).
- [24] F. L. ZELROSKI, H. W. ALTER and F. K. HEUMANN - Jour. of the Am. Chem. Soc. 73, 5646 (1951).
- [25] R. RASIN, STREDEN - Anal. Chim. Act. 4, 94 (1950).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Extraction des sulfates par les amines à longues chaînes	5
<u>Chapitre I -</u>	
EXTRACTION DE QUELQUES SULFATES ET BISULFATES D'AMINES	7
<u>Chapitre II -</u>	
EXTRACTION DE L'URANIUM	23
<u>Chapitre III -</u>	
EXTRACTION DU THORIUM (IV)	37
<u>Chapitre IV -</u>	
SEPARATION DE L'URANIUM ET DU THORIUM	43
<u>Chapitre V -</u>	
ESSAIS AVEC DEUX AMINES AMERICAINES	45
<u>Chapitre VI -</u>	
APPLICATIONS	53
<u>Chapitre VII -</u>	
CONCLUSION	55
BIBLIOGRAPHIE	57

IMP. LOUIS-JEAN -- GAP

Dépôt légal n° 14 -- 1960

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

SEPARATION DES TERRES RARES

Vu et approuvé:

Paris, le 15 mai 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PERES

Vu

et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean SARRAILH

